ORSAY
Série A.
N° d'ordre :
01146

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Michel GHELFENSTEIN

La Pression Interne Dans les Cristaux Finis:

DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE ET MODELE STATISTIQUE QUANTIQUE.

ETUDE EXPERIMENTALE DES ISOCHORES DU BENZENE SOLIDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE BASSE FREQUENCE SOUS HAUTE PRESSION HYDROSTATIQUE

SOUTENUE LE 20 Juin 1973 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. M. MAGAT — Président

A. GUINIER
J. GUERON
N. J. TRAPPENIERS
H. VU
C. BROT
H. SZWARC

— Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544722_0013

ORSAY
Série A.
N° d'ordre :

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Michel GHELFENSTEIN

La Pression Interne Dans les Cristaux Finis:

DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE ET MODELE STATISTIQUE QUANTIQUE.

ETUDE EXPERIMENTALE DES ISOCHORES DU BENZENE SOLIDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE BASSE FREQUENCE SOUS HAUTE PRESSION HYDROSTATIQUE

SOUTENUE LE **20 Juin 1973** DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	M. MAGAT	Président
	A. GUINIER	Examinateurs
	J. GUERON	
	N.J. TRAPPENIERS	
	H. VU	
	C. BROT	
	H. SZWARC	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Cette thèse est signée par un seul auteur, ainsi le veut la tradition universitaire, mais elle est, en fait, le fruit du travail, de l'imagination et du courage de toute une équipe dont l'auteur fait partie pour un tiers[x].

Notre équipe, unie non seulement par des liens scientifiques, est dirigée par H. Szwarc, Maître de Recherches au CNRS, et composée de P. Figuière et de l'auteur. D. Ceccaldi s'est associé à notre équipe exceptionnellement pour ce travail. Il est inutile de remercier mes amis mais il me semble important de préciser que l'absence d'un seul de nous quatre aurait rendu impossible l'aboutissement de ce travail.

Notre équipe fait partie du Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements dirigé par Monsieur le Professeur Magat pour qui j'éprouve, et ce n'est point un secret, un grand respect ainsi qu'une profonde affection.

Que Monsieur C. Brot, Directeur de Recherches au CNRS, trouve ici ma gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail, sa compétence et sa gentillesse m'ont toujours été d'un grand secours.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Trevissoi dont l'érudition technique nous a permis de surmonter les difficultés qu'entraînait la mise en oeuvre d'une technologie aussi complexe que celle des hautes pressions.

Je n'aurais garde d'oublier tous mes camarades de laboratoire, ainsi que le personnel technique et administratif que je remercie d'avoir toujours su subir avec bonne humeur des exigences souvent difficiles à réaliser, en particulier Madame Duranthon qui a eu le génie et la patience nécessaires pour déchiffrer le manuscrit.

---

x - Monsieur D. Ceccaldi s'est associé à notre équipe exceptionnellement pour ces travaux, habituellement il travaille dans l'équipe de J. Bullot.

Ce que nous faisons n'est jamais compris
Mais simplement loué ou blâmé

"La Gai Savoir" NIETZSCHE

A ma mère,
A mon père,
A Estelle
A mes enfants, אחרון אחרון חביב

PREMIERE PARTIE

SPECTROSCOPIE RAMAN DE BASSE FREQUENCE DANS LES SOLIDES MOLECULAIRES. LES ISOCHORES DANS LE BENZENE SOLIDE; PROPORTIONALITE DES TENSEURS DILATABILITE THERMIQUE ET COMPRESSIBILITE ISOTHERME

INTRODUCTION

A) GENERALITES

L'étude des spectres de vibration des molécules à l'état solide cristallin montre que ces spectres diffèrent d'une façon appréciable de ceux des molécules correspondantes à l'état gazeux. En effet, bien que les fréquences ne soient pas trop différentes, on peut observer un certain nombre de caractéristiques particulières dans les spectres de vibration à l'état solide : modification du profil des bandes, dédoublement des fréquences fondamentales intramoléculaires, apparition de bandes de combinaison, effet de la taille du cristal et des défauts sur les spectres observés et , en particulier, apparition de nouvelles raies situées dans la région des basses fréquences (10 - 800 cm^{-1}). Ces fréquences constituent le spectre des vibrations externes ou intermoléculaires qui reflète les mouvements des molécules entières les unes par rapport aux autres [1][2][3][28].

En général, l'énergie potentielle d'une molécule dans un site cristallin peut s'écrire sous la forme :

$$(1) \qquad V = \sum_K V_K + \sum_K \sum_n V_{Kn} + V_E + V_{EK}$$

Dans cette expression, le premier terme du membre de droite représente la somme des énergies potentielles internes des molécules individuelles, ce terme peut donner naissance au dédoublement des fréquences fondamentales par l'effet du champ statique (static field splitting).

Le deuxième terme contient les termes croisés entre les coordonnées internes des différentes molécules et peut conduire au dédoublement des fréquences fondamentales par l'effet du champ de corrélation (correlation field splitting).

Le terme V_E représente l'énergie potentielle associée aux vibrations externes des molécules.

Le dernier terme représente l'énergie d'interaction entre les mouvements associés aux coordonnées internes des molécules et les vibrations externes.

Dans ce travail, nous nous intéresserons tout particulièrement au terme V_E, c'est- à - dire aux modes externes, caractéristiques de la phase solide. Dans un solide moléculaire, on peut, en première approximation, considérer les vibrations externes comme les mouvements des molécules rigides (ceci revient à dire que nous négligeons le terme V_{EK} dans l'expression de l'énergie potentielle). Cette hypothèse est, dans le cas des solides moléculaires organiques, généralement justifiée car les forces d'origine intramoléculaire sont alors beaucoup plus intenses que les interactions intermoléculaires du type Van der Walls (les fréquences intramoléculaires de vibration sont alors très différentes des fréquences intermoléculaires).

Les vibrations externes peuvent être séparées en deux types :

a) Les modes de translation correspondant à des oscillations des centres de gravité des molécules autour de leurs positions d'équilibre dans la maille cristalline.

b) Les modes de libration qui correspondent à des pivotements des molécules autour de leurs axes d'inertie, les centres de gravité restant fixes.

Nous verrons plus loin, que cette distinction n'a en fait de sens que dans un site moléculaire centrosymétrique, dans les autres cas les

modes sont en fait mélangés (voir par exemple référence 4).

L'ensemble de ces modes de vibration externes sont générale - ment dénommés modes de réseau. En fait, dans un cristal, toutes ces vibrations concernent l'ensemble du cristal et peuvent être considérées comme des ondes se propageant dans l'ensemble du cristal. On sait maintenant que certains résultats expérimentaux (variation de la chaleur spécifique avec la température, diffusion inélastique des photons et des neutrons par les cristaux, etc...) ne peuvent s'expliquer que si ces ondes élastiques sont quantifiées. Le quantum d'énergie d'une onde élastique est appelé phonon.

On associe à ce phonon une énergie $\hbar\omega$ et une quasi-impulsion $\hbar \vec{K}$ où $\vec{K}$ est le vecteur d'onde. En théorie, un phonon, dans un solide harmonique soumis aux conditions périodiques de Born - Von Karman, n'a pas vraiment d'impulsion mais il entre en interaction avec les autres particules (neutrons, photons) comme s'il avait une impulsion $\hbar \vec{K}$ (voir par exemple référence 5).

Dans le cas général d'un cristal atomique tridimensionnel comportant p atomes par maille élémentaire, on peut montrer que la relation de dispersion des phonons comporte trois branches acoustiques et 3 p - 3 branches optiques.

Les trois branches acoustiques correspondent aux modes normaux de vibration (deux vibrations transversales et une longitudinale) pour lesquels la fréquence tend vers zéro quand la longueur d'onde augmente indéfiniment ($\vec{K} = \frac{2\pi}{\vec{\lambda}} \Longrightarrow 0$).

Les 3 p - 3 branches optiques correspondent aux modes normaux de vibration pour lesquels la fréquence tend vers une valeur finie lorsque la longueur d'onde élastique croît indéfiniment.

La figure 1 montre la relation de dispersion générale pour un cristal moléculaire contenant m molécules, de $\frac{n}{m}$ atomes, par maille élémentaire, soit au total n atomes par maille.

La spectroscopie Raman de basse fréquence permet, dans la limite des règles de sélection appropriées, d'observer les fréquences des phonons optiques à $\vec{K} = 0$. En effet, un photon peut créer ou annihiler un phonon dans le cristal. Le photon est alors diffusé, son vecteur d'onde passera de $\vec{k}$ à $\vec{k}'$, et sa pulsation de Ω à Ω'. Si $\Omega < \Omega'$ (photon diffusé "stokes"), un phonon de vecteur d'onde $\vec{Q}$ et de pulsation ω sera créé dans le cristal. On peut alors écrire les lois de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde, soit :

$$\hbar\Omega = \hbar\Omega' + \hbar\omega$$

et :

$$\vec{k} = \vec{k}' + \vec{Q}$$

(Nous supposons qu'il n'y a pas de diffraction de Bragg faisant intervenir un vecteur du réseau réciproque du cristal).

On sait que : $\Omega = \vec{C}\ \vec{k}$ (C = vitesse de la lumière)

et que : $\omega = \vec{V}_S\ \vec{Q}$ (V_S = vitesse du son)

mais comme : $V_S \ll C$

$$C\,k \gg V_S\,Q$$

donc : $\Omega \gg \omega$

On peut donc en conclure que $k' \simeq k$ et que $Q \longrightarrow 0$.

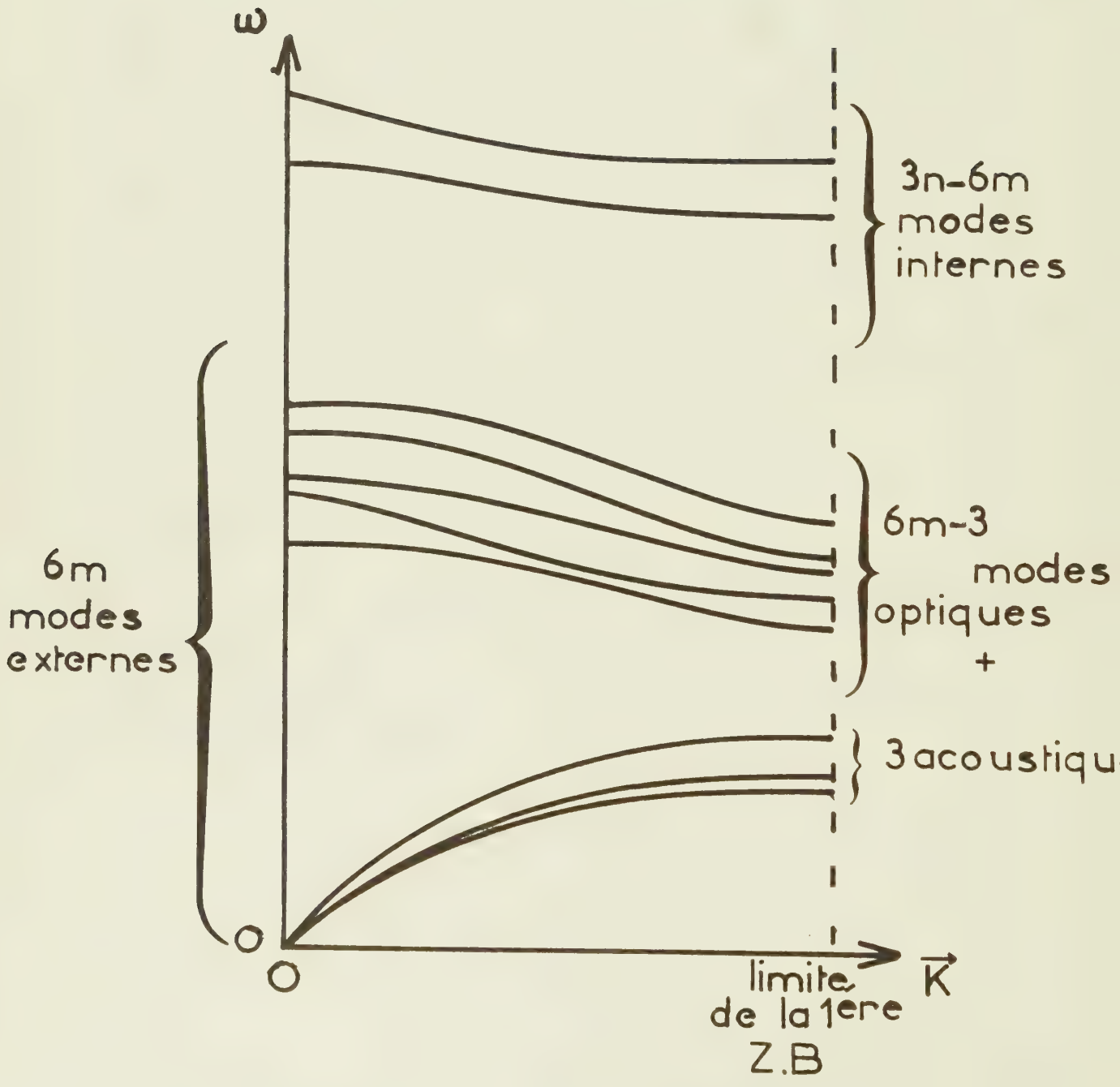


Figure 1

Courbe schématique de dispersion pour un cristal moléculaire contenant m molécules, de $\frac{n}{m}$ atomes, par

B) PLAN SOMMAIRE DE CETTE ETUDE

Ce travail a été entrepris à la suite d'une série d'études effectuées au laboratoire sur les solides moléculaires [6][7][8][9]. Notre idée première était d'utiliser les molécules du solide comme des sondes dans leur propre environnement afin de trouver d'éventuelles corrélations entre les variations des fréquences des phonons et les forces d'interaction intermoléculaires dans le cristal.

Nous avons donc choisi de suivre le comportement des modes Raman de basse fréquence en fonction des paramètres intensifs, température et pression, en espérant que les phénomènes prenant place au voisinage de la fusion nous donneraient des renseignements concernant les interactions intermoléculaires dans la zone de stabilité de la phase solide.

Dans le premier chapitre, nous avons étudié les glissements des fréquences des phonons et librons (phonons correspondant aux modes librationnels) optiques de basse fréquence dans quelques solides moléculaires organiques en fonction de la température croissante jusqu'au point de fusion, par spectroscopie Raman laser.

Le second chapitre est consacré à une étude détaillée du comportement des modes externes de libration du benzène solide en fonction de la pression et de la température, à l'aide de la même technique expérimentale.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES FREQUENCES DES PHONONS DE QUELQUES SOLIDES MOLECULAIRES

A) APPAREILLAGE

Les spectres Raman de basses fréquences ont été obtenus à l'aide d'un double monochromateur à réseaux PH 1 "Coderg". Les échantillons étaient excités à l'aide d'un laser "Spectra Physics" 141 à argon ionisé à la longueur d'onde de 488 nm. Un filtre interférentiel à bande passante étroite permettait d'éliminer les raies du plasma.

Les basses températures ont été obtenues grâce à un cryostat à N_2 "Coderg Cryosirc" modifié. Dans notre système, le thermocouple de mesure de température est noyé dans l'échantillon au voisinage immédiat du faisceau laser. Avec ces conditions expérimentales, la température est connue à 1° près, la résolution est de l'ordre de 1 cm^{-1}. L'erreur absolue sur la détermination des fréquences des phonons est de l'ordre de 2 cm^{-1}, à cause de la largeur finie des bandes Raman et du rapport signal sur bruit (2 : 1 , dans les cas les plus difficiles). Par contre, l'erreur relative sur la fréquence d'un mode particulier d'un spectre à l'autre est certainement inférieure à 0, 5 cm^{-1} pour une raie étroite et à 1 cm^{-1} pour une bande relativement large.

B) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié les déplacements des fréquences externes dans le benzène, le fluorobenzène, le cyclobutanone, le biphényle et le bisulfure de carbone polycristallins. Les spectres Raman ont été enregistrés, en partant de la température la plus basse accessible dans notre cryostat, jusqu'à la température de fusion du composé étudié. Un enregistrement a été effectué tous les 5 à 10°C afin d'obtenir les courbes de déplacement de fréquence les plus précises possible.

Les figures 2, 3, 4, 5, 6 et 7 montrent les courbes obtenues pour les modes intermoléculaires les plus intenses dans chacun des composés, précédemment cités.

On peut constater qu'à l'exception d'un des modes dans le biphényle (figure 7), toutes les courbes obtenues suivent un comportement thermique général similaire, c'est- à - dire une décroissance linéaire aux basses températures, suivie d'une décroissance rapide et non linéaire des fréquences au voisinage de la température de fusion. La décroissance rapide est plus ou moins accentuée suivant le mode concerné, mais le résultat semble général [10].

La décroissance linéaire aux basses et moyennes températures a déjà été observée expérimentalement par d'autres auteurs (par exemple Ito et collaborateurs[11]). Cette décroissance a de même été calculée théoriquement par Harada et Shimanouchi[12], par la méthode des matrices GF de Wilson[13][14]. Mais, à notre connaissance, la décroissance rapide et non linéaire au voisinage de la température de fusion n'a encore jamais été décrite en détail, bien que déjà observée par certains auteurs.

On peut noter ici que dans le benzène, le mode de plus basse fréquence (figure 2) atteint, à la fusion, une fréquence de 35 cm^{-1}, comme l'avait montré Fruhling[16], contrairement aux résultats du calcul de Harada et Shimanouchi[12] qui attribuent à ce même mode une fréquence de 42 cm^{-1} à la fusion.

La figure 7 représente la variation de la fréquence d'un des modes du biphényle en fonction de la température, on constate que le comportement thermique de ce dernier est différent du comportement général décrit plus haut; en effet, la fréquence décroît de 70 cm^{-1} à 104 K, pour atteindre 52 cm^{-1} au point de fusion, la pente de la courbe

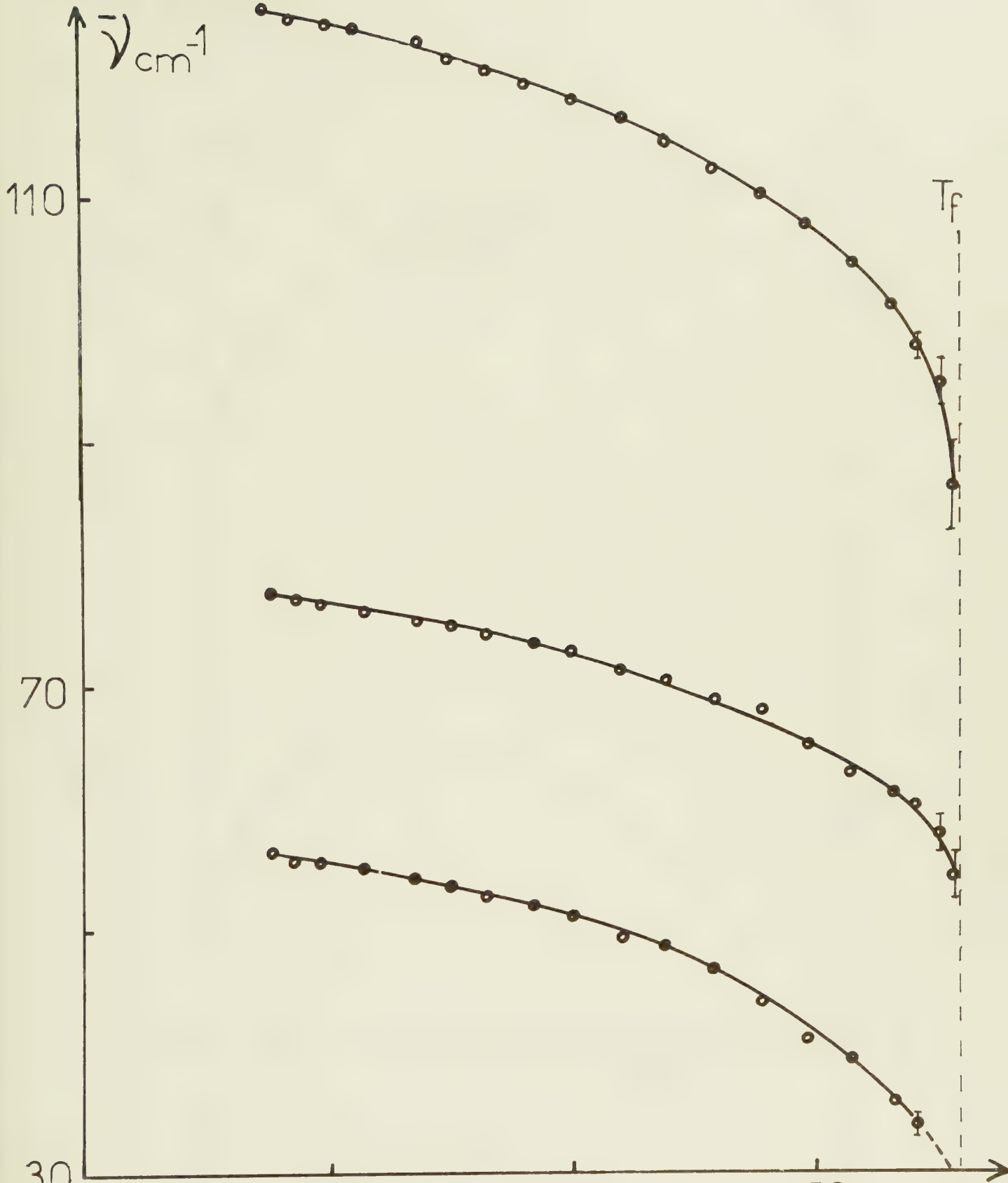
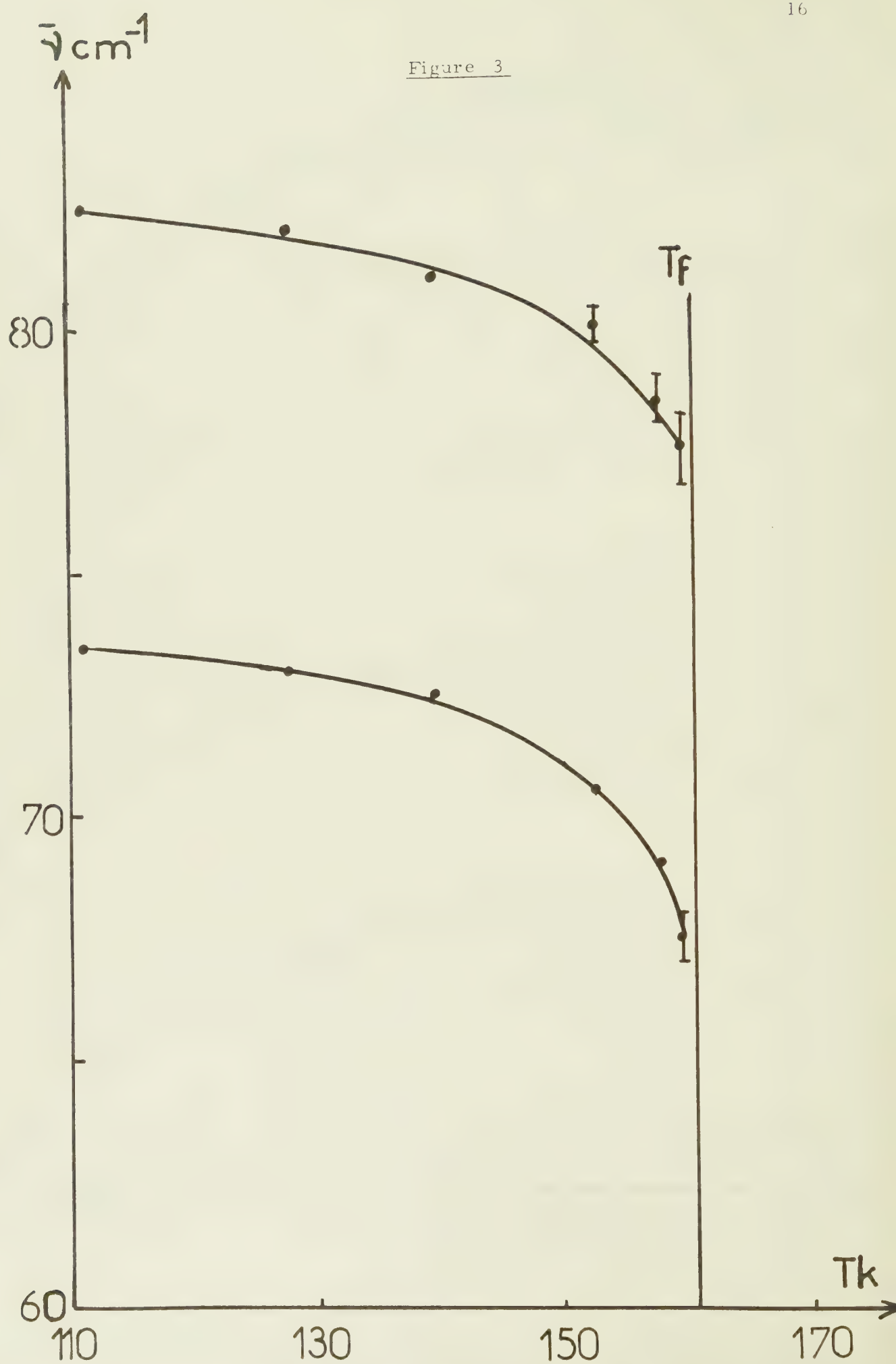


Figure 2

Variation des fréquences externes du benzène solide en fonction de la température à pression atmosphérique

Figure 3



Variation des fréquences externes du bisulfure de carbone solide en fonction de la température à pression atmosphérique

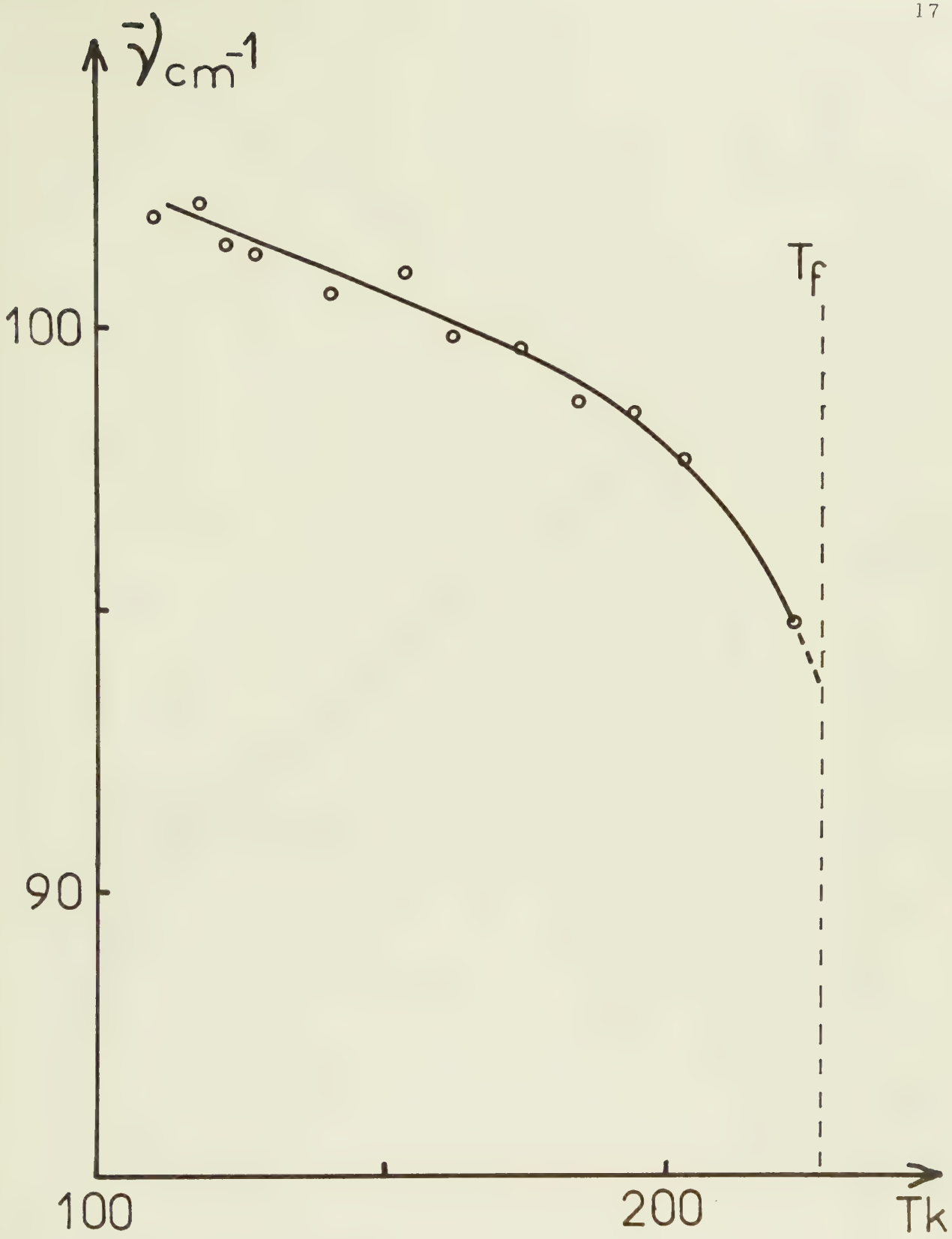


Figure 4

Variation d'une fréquence externe de la cyclobutanone solide en fonction de la température à pression atmosphérique

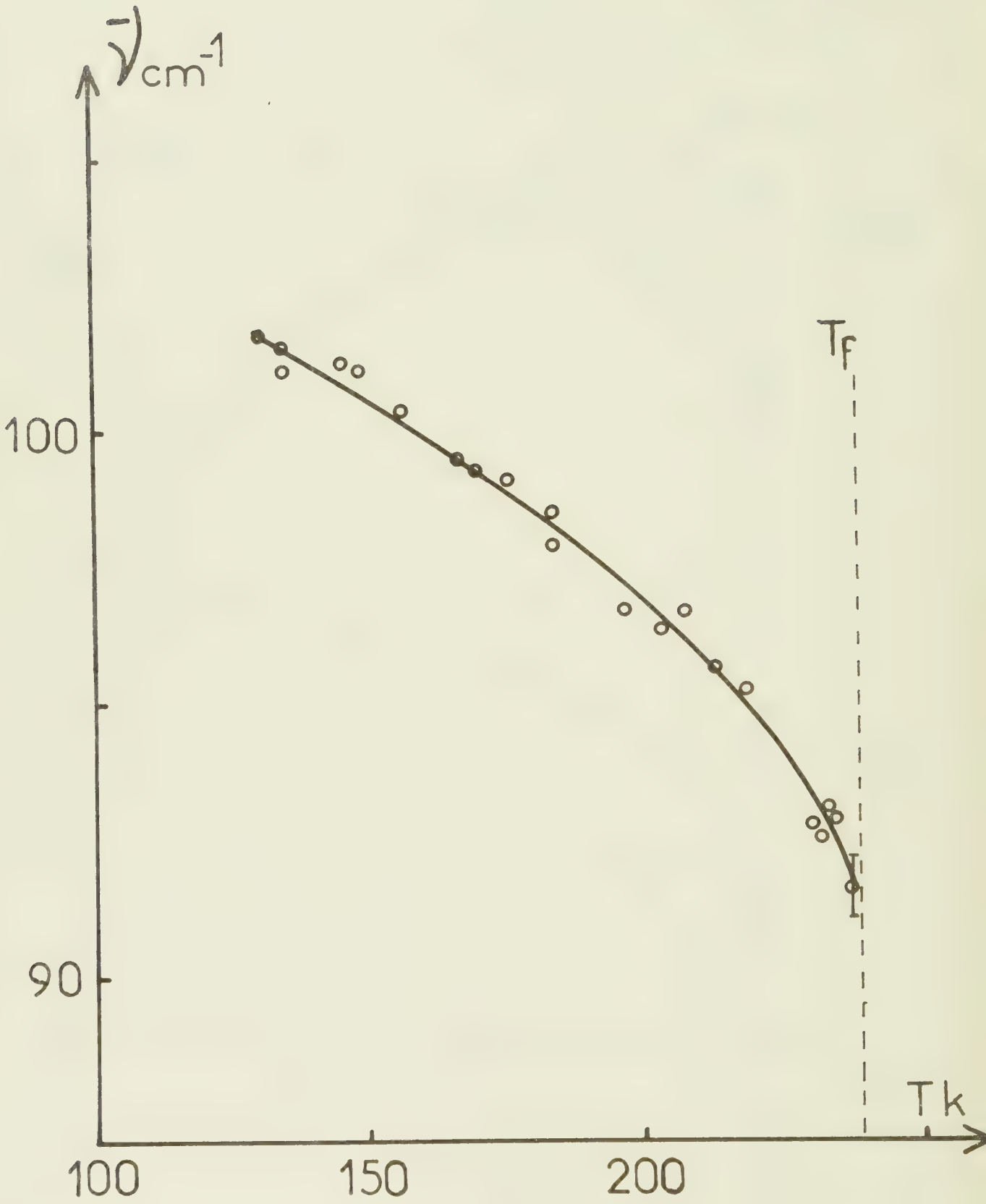


Figure 5

Variation d'une fréquence externe du fluorobenzène solide en fonction de la température à pression atmosphérique

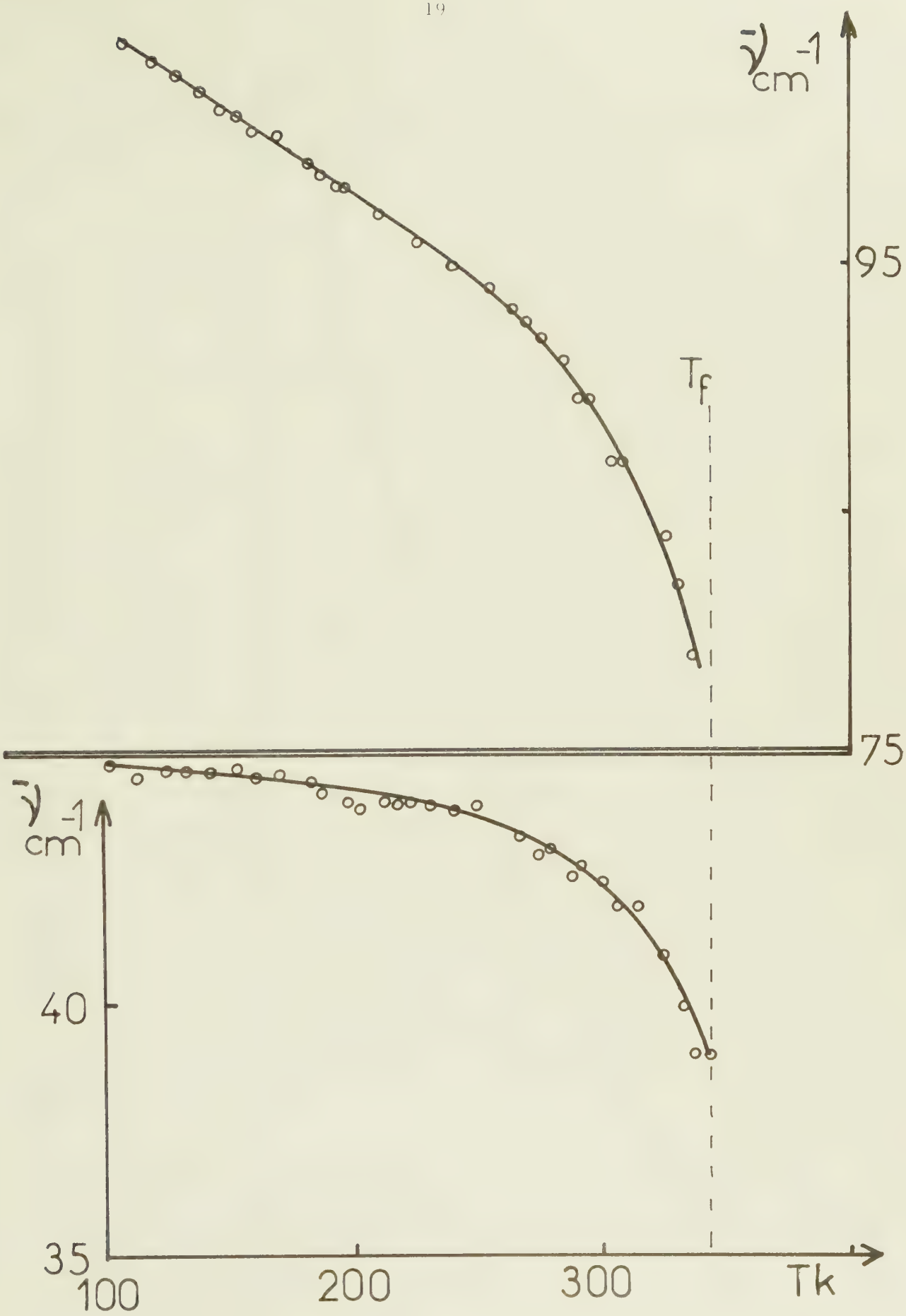


Figure 6

Variation de la fréquence de deux modes externes du biphényle solide en fonction de la température à pression atmosphérique

Figure 7

Variation de la fréquence du mode "anormal" dansle biphényle solide en fonction de la température à pression atmosphérique

tendant vers zéro en ce point. Nous donnerons l'interprétation de ce comportement "anormal" dans le paragraphe suivant.

C) DISCUSSION

1) Le mode "anormal" dans le biphényle

L'allure de la courbe de variation de la fréquence avec la température nous laisse supposer que, contrairement à l'attribution faite par d'autres [17][18], ce mode correspond en fait à la vibration de torsion de la molécule autour de la liaison C - C réunissant les deux cycles benzéniques. En effet, ce mode est actif en spectroscopie Raman car les éléments du tenseur polarisabilité de la molécule varient lors de la vibration correspondante et le mouvement possèdera la symétrie g. De plus, aux basses températures, les forces de rappel liées au mouvement en question sont essentiellement d'origine intermoléculaire, d'où la décroissance de la fréquence dans ce domaine quand la température croît. Par contre, à l'approche de la fusion, la densité du cristal diminuant, les forces de rappel d'origine intramoléculaire (couplage des orbitales des cycles benzéniques) tendent à devenir prédominantes. L'effet de la température est alors faible et la fréquence tend vers une valeur constante. Malheureusement, l'élargissement considérable de la raie de diffusion Rayleigh au moment du passage à l'état liquide masque cette fréquence dans le domaine liquide[x] où elle devrait exister avec une fréquence très voisine.

(x) - Certains auteurs (par exemple 19) pensent avoir mis en évidence expérimentalement l'enveloppe des bandes de libration en phase liquide, mais nous n'avons trouvé aucune résultat concernant le biphényle liquide dans la littérature.

2) La décroissance rapide des fréquences au voisinage de la fusion

Il est important de remarquer que tous les modes d'origine purement intermoléculaire présentent un comportement analogue à l'approche de la température de fusion. Nous avons étudié certains cristaux dans lesquels les molécules possédant une symétrie d'inversion sont placées dans des sites cristallins centrosymétriques (benzène, diphényle, CS_2) et d'autres composés (cyclobutanone et fluorobenzène) ne possédant pas la symétrie d'inversion. La théorie des groupes nous enseigne que, dans le cas de la première catégorie, des cristaux les modes externes (à $\vec{k} = 0$) peuvent être séparés en modes purement librationnels (du type g) actifs en Raman, et en modes purement translationnels (du type u) actifs en IR, alors que, dans le cas des cristaux ne possédant pas de centre d'inversion, les modes externes sont généralement un mélange de modes translationnels et librationnels (même à $\vec{k} = 0$).

Le fait que nous observions un comportement identique pour tous les modes, quelle que soit la symétrie moléculaire ou cristalline, nous laisse supposer que la décroissance rapide non linéaire des fréquences au voisinage de la fusion est un phénomène général concernant tous les modes d'origine purement intermoléculaire (translationnels, librationnels ou mixtes).

Cette méthode pourrait éventuellement s'avérer utile pour discriminer entre modes internes et modes externes dans certains cas ambigus.

Par ailleurs, nous nous sommes attachés à représenter la décroissance rapide et non linéaire des fréquences au voisinage de la fusion par une expression analytique empirique en fonction de la température. Etant donné que l'origine physique du phénomène nous était inconnue, nous avons essayé un grand nombre de fonctions analytiques

de formes diverses, en particulier, nous avons tenté une relation du type $\bar{\nu} = f(\sqrt{T})$; cette forme décrit parfaitement la variation de la fréquence des "modes mous" (soft modes) au voisinage des transitions ordre - désordre dans les cristaux possédant des transitions de ce type[20]. Mais elle ne peut en aucun cas décrire l'allure des courbes de glissement des fréquences externes au voisinage de la fusion.

La seule fonction analytique susceptible de décrire convenablement l'allure des courbes aux températures voisines de la température de fusion est de la forme d'une distribution de Boltzmann, c'est-à-dire

$$\Delta\bar{\nu}(T) = A \exp\left(-\frac{E^{\neq}}{KT}\right)$$

où $\Delta\bar{\nu}$ représente l'écart entre la fréquence réelle mesurée à la température T et la fréquence qu'aurait le mode concerné si la variation en fonction de la température se poursuivait linéairement jusqu'à la fusion. En d'autres termes, $\Delta\bar{\nu}$ est l'écart entre la fréquence mesurée et la fréquence extrapolée linéairement à partir des basses températures.

Les figures 8, 9 et 10 montrent la variation de $\text{Log } \Delta\bar{\nu} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour différents modes externes dans les différents composés étudiés (nous n'avons représenté que trois figures pour ne pas alourdir la présentation).

Nous pouvons remarquer que la relation est convenablement suivie pour tous les modes externes étudiés (à l'exception, évidemment, du mode d'origine semi-intramoléculaire dans le biphényle). Les valeurs des "énergies d'activation" $E^{\neq}$, calculées pour les différents modes, présentent une dispersion considérable d'un mode à l'autre dans le même composé (benzène, par exemple). Ceci ne nous permet de tirer aucune conclusion quant à l'origine physique du phénomène[x].

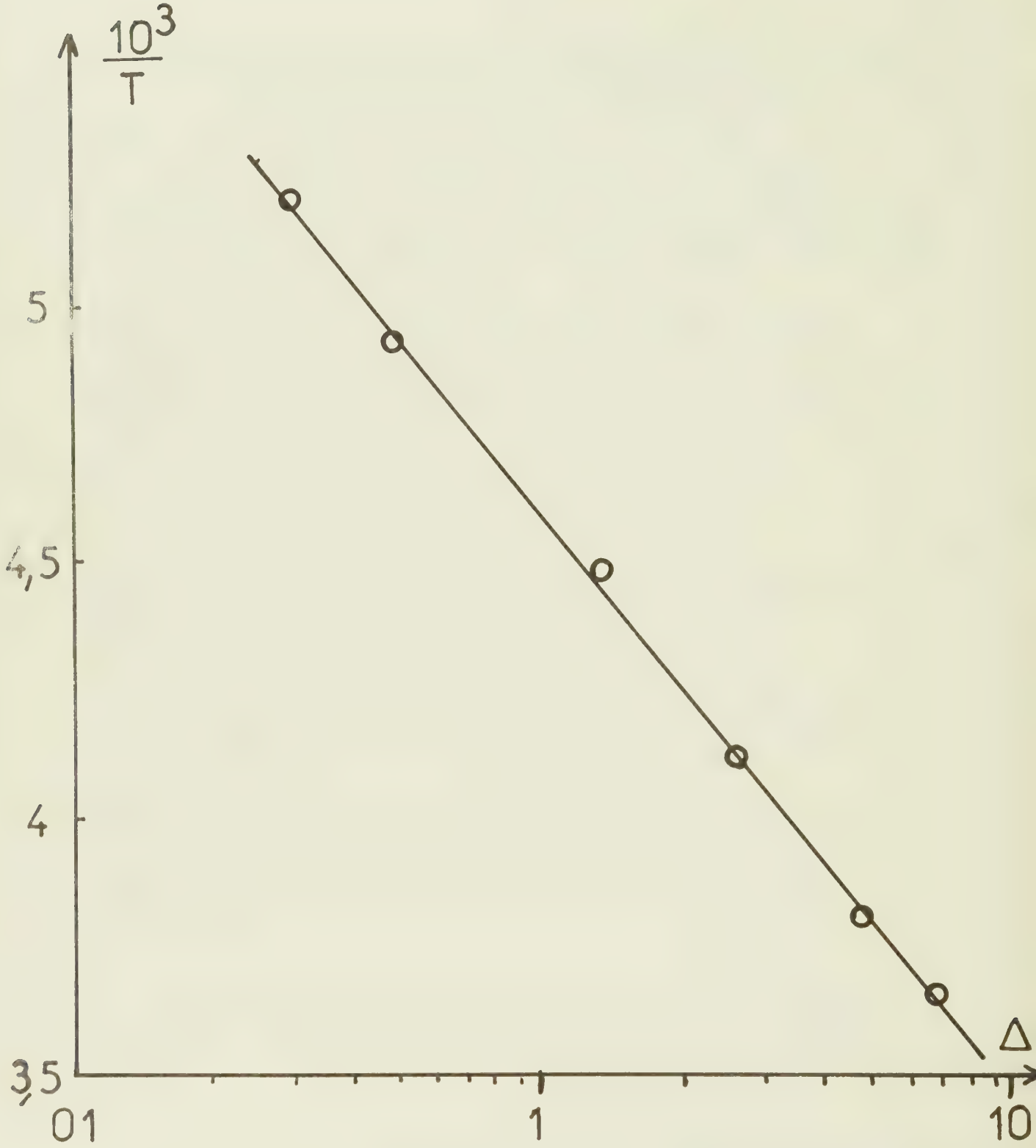


Figure 8

Vérification de la loi $\Delta\bar{\nu} = A \exp(-E^{\neq}/KT)$ pour le mode $\bar{\nu}_{B_{1g}, B_{2g}}$ du benzène à pression atmosphérique

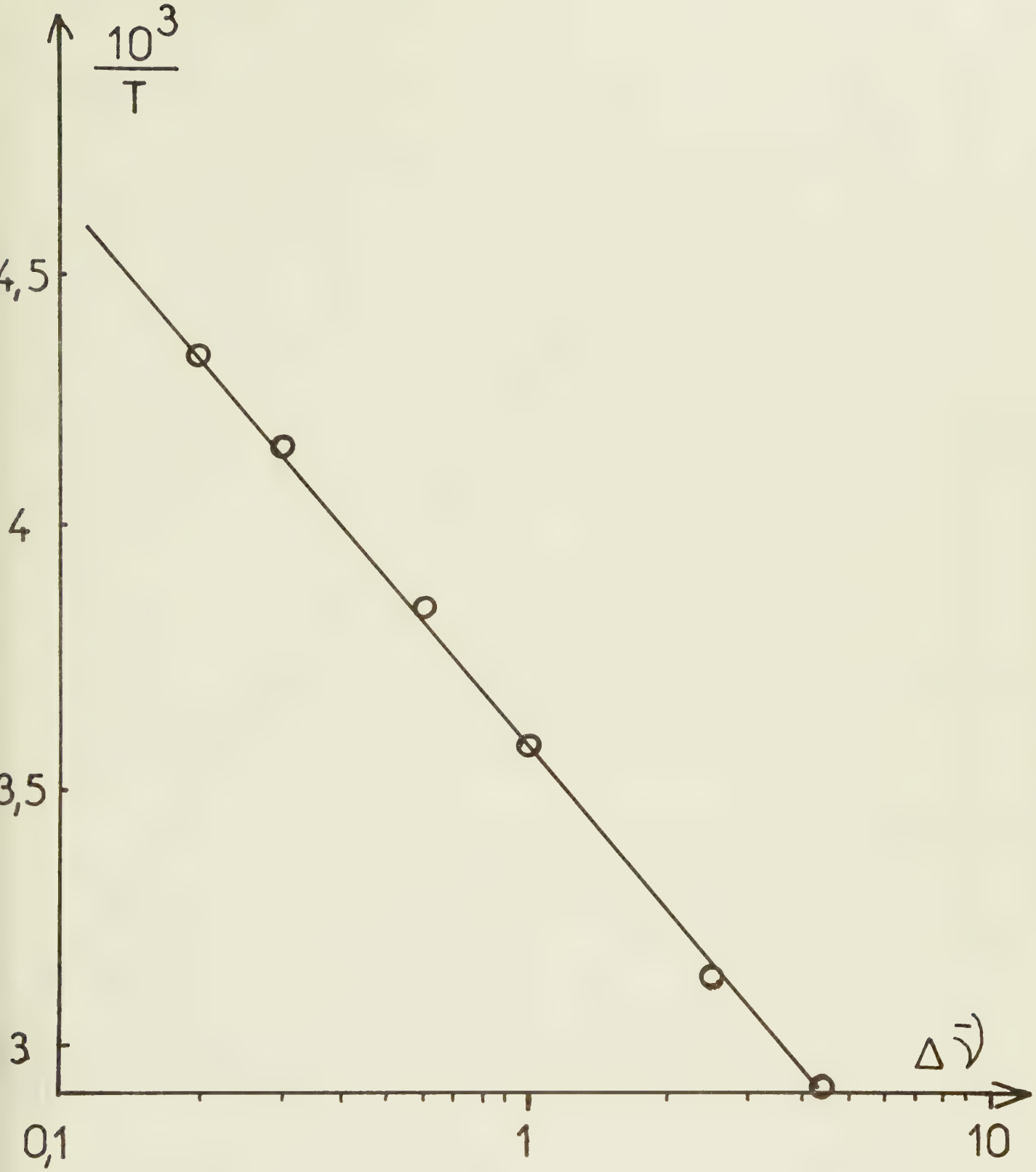


Figure 9

Vérification de la loi $\Delta\bar{\nu} = A \exp(-E^{\neq}/KT)$ pour le mode $\bar{\nu}_1$ du biphényle à pression atmosphérique

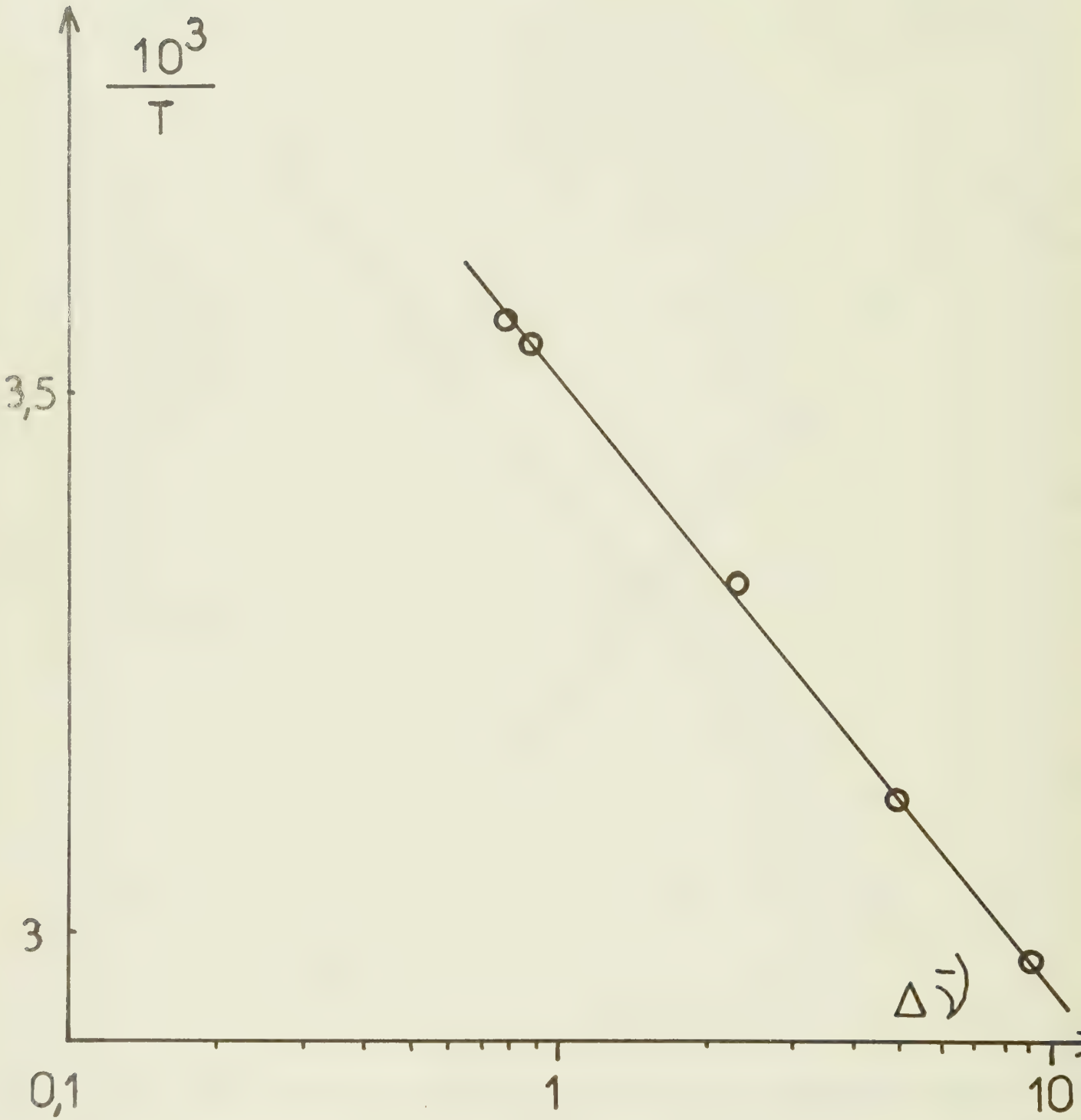


Figure 10

Vérification de la loi $\Delta\bar{\nu} = A \exp(-E^{\neq}/KT)$ pour le mode $\bar{\nu}_3$ du biphényle à pression atmosphérique

Note : (x)

On serait tenté d'avancer l'hypothèse que la décroissance des fréquences des phonons au voisinage de la fusion est due à une diminution rapide de la densité dans cette gamme de température (ceci est, en effet, confirmé par des mesures volumétriques qui seront décrites plus tard; on peut de même se rapporter à la thèse de spécialité de P. Figuière[21]). On pourrait de même attribuer l'accroissement rapide du volume molaire à une augmentation du nombre de défauts ponctuels (dans un solide moléculaire comme le benzène, il s'agit de défauts du type Schottky) au voisinage de la fusion; le nombre de ces défauts est donné par la relation bien connue de Frenkel[22] :

$$n \simeq \bar{n} \exp\left(-\frac{E_f}{KT}\right)$$

où n est le nombre de défauts ponctuels et $\bar{n}$ le nombre de molécules; E_f représente dans cette relation l'énergie de formation d'un défaut; en général E_f est de l'ordre de ΔH_S - enthalpie de sublimation.

Cette façon de voir expliquerait aisément la décroissance exponentielle de la densité au voisinage de la fusion[21], ainsi que la décroissance de la fréquence des phonons dans cette même gamme de température mais,malheureusement, on constate que les "énergies d'activation" déduites des courbes de glissement de fréquences n'ont que peu de rapport avec les enthalpies de sublimation des composés concernés.

Nous avons voulu vérifier si effectivement les défauts ponctuels pouvaient conduire à un abaissement des fréquences du réseau. Pour cela, nous avons soumis un monocristal de quartz à un flux de neutrons rapides (à la pile L 3 à Saclay).

La figure 11a montre le spectre Raman de basse fréquence

avant irradiation, alors que la figure 11 b montre le même spectre après une irradiation de 98 heures (ceci correspond à une dose de $\simeq 10^{18}$ neutrons cm^{-2} ou à 10^{-4} atomes déplacés par cm^3 (23)).

On peut remarquer que nous ne pouvons tirer aucune conclusion de cette expérience car le nombre de défauts formés (10^{-4} cm^{-3}) est trop faible; en fait il est serait nécessaire d'atteindre un taux de lacunes de l'ordre de 10^{-2}, c'est-à-dire soumettre l'échantillon à une irradiation 100 fois plus longue. Malheureusement, ceci représente une dépense trop importante pour la laboratoire (80. 000 F) et une durée d'irradiation de 13 mois 1/2 !!

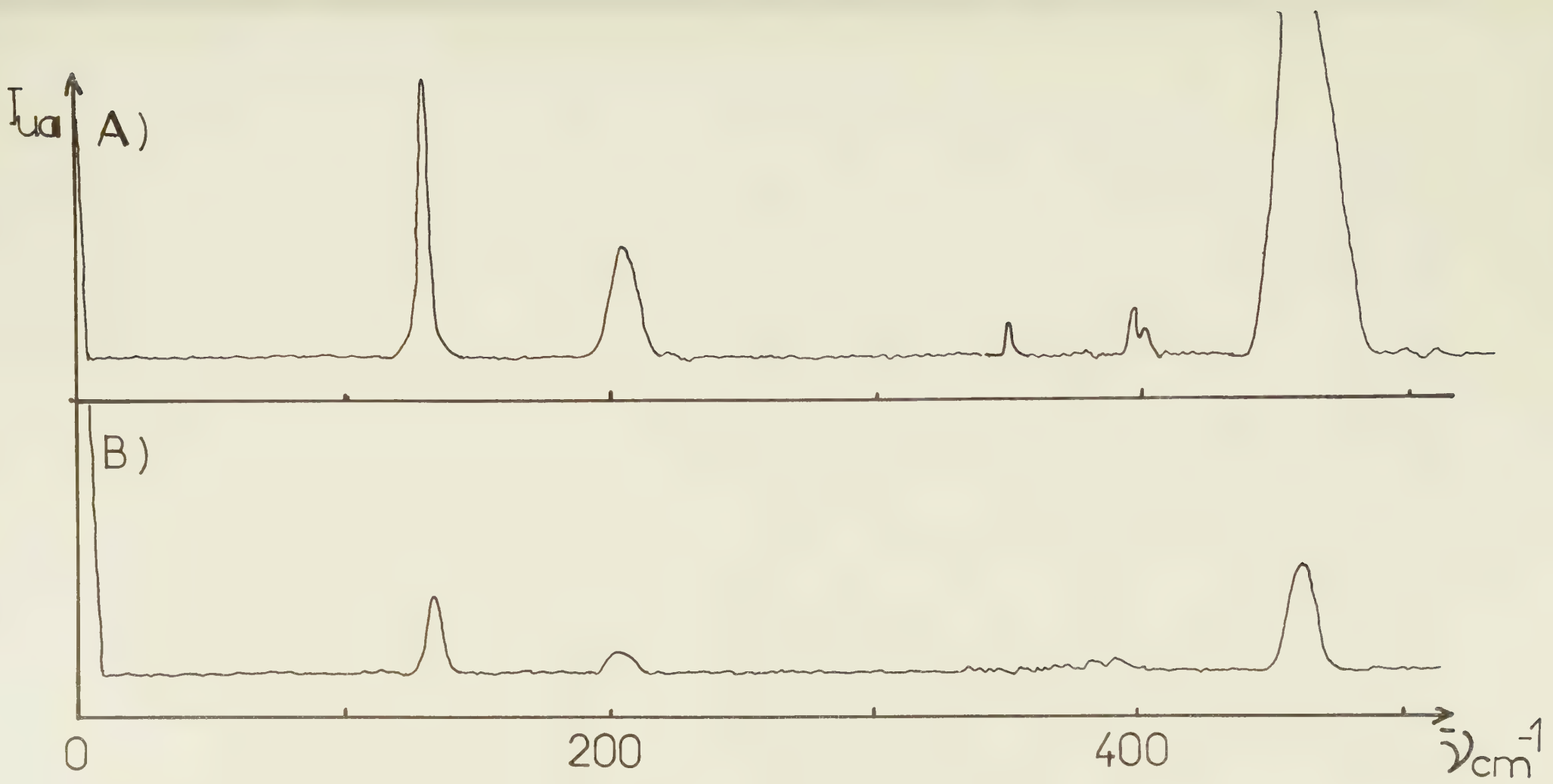


Figure 11

Spectre Raman du quartz monocristallin dans la région des modes externes:

A) Monocristal non irradié
B) Monocristal ayant subi une irradiation aux neutrons rapides (10^{18} neutrons cm^{-2})

Il est maintenant possible de représenter la variation des fréquences des modes intermoléculaires en fonction de la température dans toute la gamme accessible expérimentalement par nous par la relation empirique :

$$\bar{\nu}_{(T)} = (\bar{\nu}_o - aT) - A \exp\left[-\frac{E^{\neq}}{KT}\right]$$

où $\bar{\nu}_o$ est la fréquence du mode concerné quand $T \longrightarrow 0$

CHAPITRE II

EFFET DE LA PRESSION SUR LES FREQUENCES DES PHONONS OPTIQUES DE BASSE FREQUENCE (LIBRONS) DU BENZENE CRISTALLISE

Afin d'étudier le comportement des modes du réseau dans toute la gamme d'existence de la phase solide, nous avons envisagé l'étude par spectroscopie Raman de basse fréquence d'un solide moléculaire soumis à des pressions hydrostatiques élevées en fonction de la température.

A) APPAREILLAGE

Quelques essais infructueux ont été effectués[73] avec une cellule de type Lippincott[74] utilisant deux enclumes en diamant. L'intérêt d'une telle cellule provient de son faible volume d'encombrement, de la faible quantité de matière requise, de la possibilité de travailler sur un monocristal orienté et de la pression élevée que l'on peut atteindre (50 à 70 kbars). Mais malheureusement, un échantillon entièrement solide n'y est pas soumis à une pression hydrostatique. Il subit un important gradient de pression[73]. La lumière diffusée est recueillie à 180° du faisceau excitateur et le spectre de basse fréquence se trouve alors entièrement noyé par la diffusion Rayleigh.

Un autre type de cellule utilisant trois fenêtres à 90° l'une de l'autre[75] permet d'obtenir une largeur à mi-hauteur de la raie Rayleigh comparable à celle obtenue dans les cellules Raman opérant à pression atmosphérique. L'inconvénient majeur rencontré dans une telle géométrie réside dans l'impossibilité d'isoler correctement les corps organiques du fluide porteur dans lequel ils sont habituellement solubles. D'autre part, la pression obtenue dans l'échantillon solide n'est généralement pas hydrostatique, sauf dans certains solides très plastiques comme H_2 ou D_2[76]. C'est pourquoi, nous avons été amenés à concevoir un nouveau type de cellule Raman permettant l'étude des modes de réseau dans une large gamme de température dans des solides moléculaires organiques soumis à des pressions hydrostatiques élevées allant jusqu'à 15000 bars.

Nous donnerons ici simplement le principe de fonctionnement de la cellule qui a fait l'objet d'une licence ANVAR[24]. Pour plus de détails, le lecteur pourra consulter les références (21) et (25).

Dans notre système, l'échantillon solide est isolé du fluide transmetteur de pression par une gaine de PTFE souple, la pression qui s'exerce alors d'une façon radiale peut être considérée comme quasi-hydrostatique. (Nous verrons plus loin que, dans le cas du benzène solide, elle s'est avérée réellement hydrostatique).

La lumière diffusée à 90° du faisceau laser excitateur par l'échantillon est recueillie par un prisme en saphir muni d'un réflecteur en acier inoxydable poli, et est ensuite renvoyée vers la fente d'entrée d'un double monochromateur le long de l'axe de la cellule. La figure 12 montre le schéma de principe de la cellule alors que la figure 13 montre l'ensemble du montage avec le générateur de pression.

Cette disposition particulière s'est avérée extrêmement efficace pour l'étude des modes Raman de basse fréquence. En effet, dans certains cas favorables, l'intensité de la diffusion élastique (diffusion Rayleigh) tombe, à 20 cm^{-1} de la fréquence excitatrice, à une valeur si basse que l'observation des modes Raman, même de faible intensité, ne pose aucun problème, le rapport signal sur bruit étant alors supérieur à 4 : 1 (L'utilisation d'un photomultiplicateur refroidi à focalisation magnétique des électrons devrait encore améliorer ce rapport).

B) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié les spectres de basse fréquence Raman du benzène polycristallin en fonction de la pression dans une gamme de températures s'étendant de 238 à 328 K. Parmi les différents composés moléculaires étudiés en fonction de la température, nous avons fixé

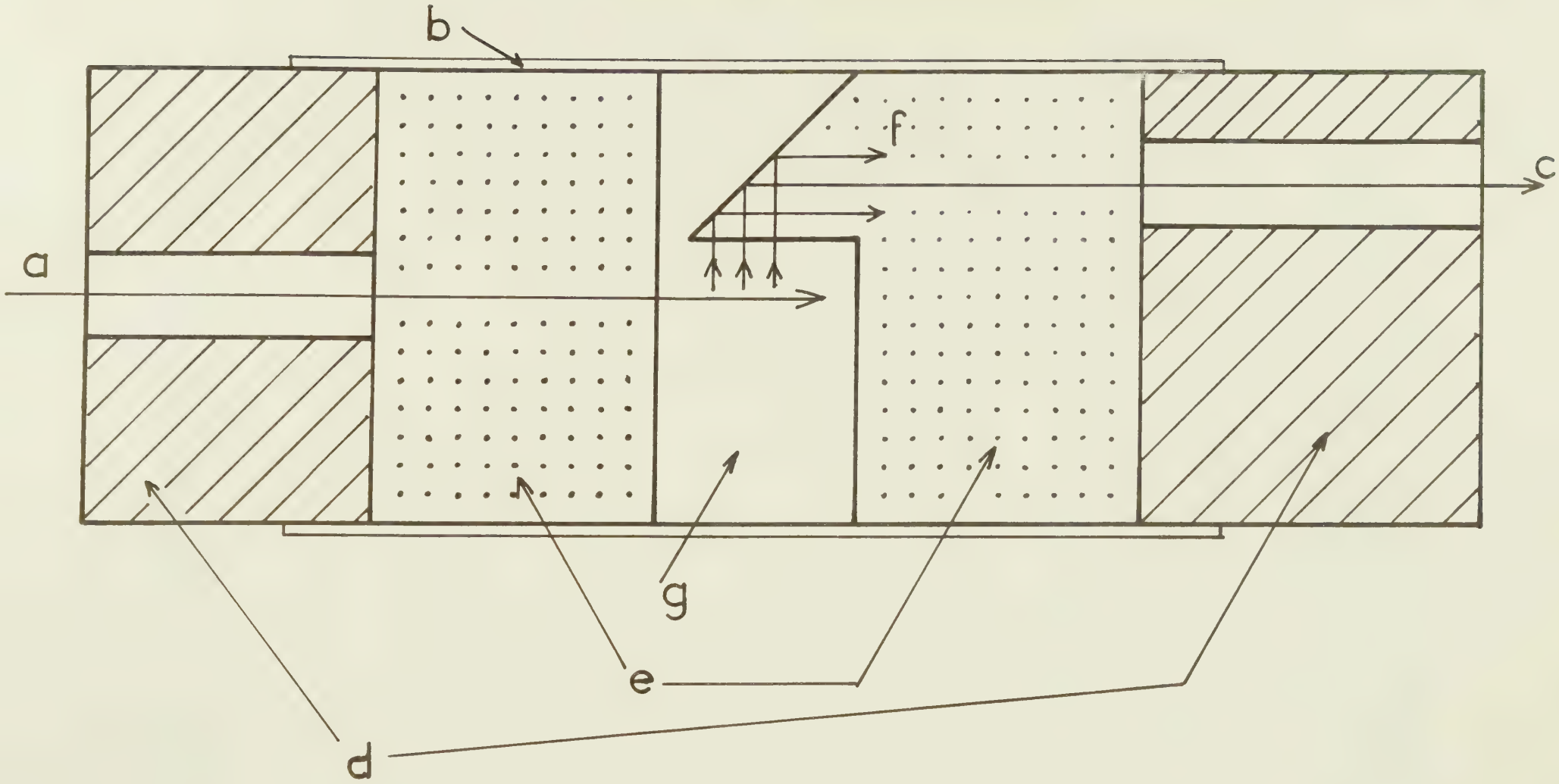


Figure 12

Schéma optique de la cellule Raman haute pression (Licence ANVAR)

a) Faisceau laser excitateur (488 nm) ; b) Séparateur en P. T. F. E. mince et collable ; c) Vers le monochromateur ; d) Pistons en 35 NCD 16; e) Fenêtres en saphir ; f) Lumière diffusée réfléchie par le prisme en saphir ; g) Echantillon

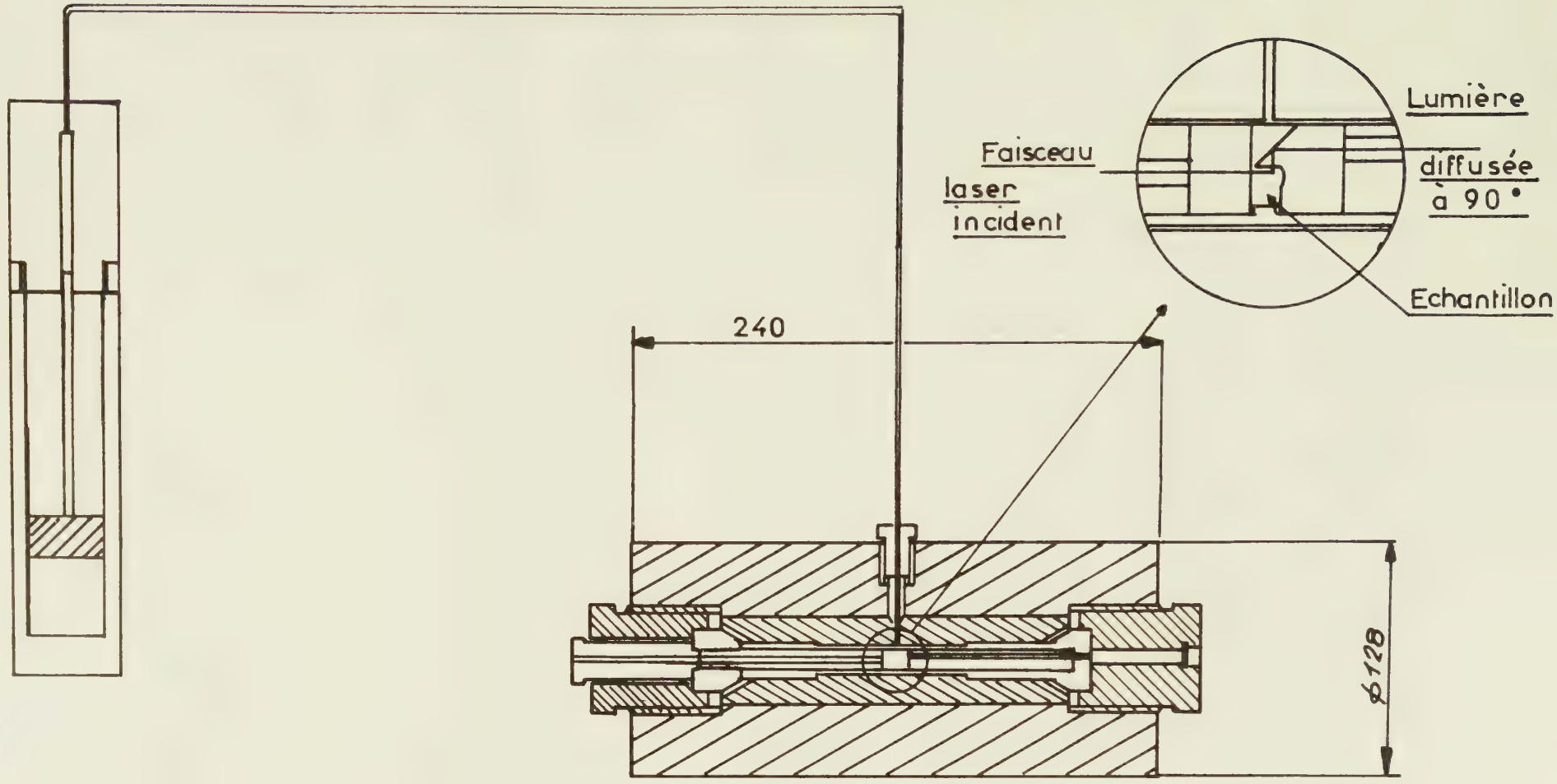


Figure 13

Schéma du montage haute pression utilisé pour l'étude des solides par spectroscopie Raman

notre choix sur le benzène ; en effet, la seule phase solide[26] accessible dans nos conditions expérimentales (benzène I) est orthorhombique, le groupe d'espace est alors de symétrie D_{2h}^{15} ($P_{bc/1}$),les quatre molécules de la maille élémentaire sont placées dans des positions faces centrées, le site est de symétrie C_i[27][29], si bien que les modes externes à $\vec{k} = 0$ sont alors séparés en modes purement librationnels (du type g - actifs en Raman) et en modes purement translationnels (du type u - actifs en IR). Le spectre de basse fréquence doit comporter 12 modes Raman du type g et 9 modes optiques du type u actifs en IR. En fait, on observe expérimentalement au maximum 7 modes du type g en Raman à des températures inférieures à 140 K[30].

La figure 14 indique la corrélation entre les groupes moléculaires, de site et d'espace, pour les modes du type g; dans ce tableau, nous indiquons aussi la distribution des éléments du tenseur polarisabilité parmi les représentations irréductibles du groupe facteur.

Les modes non dégénérés se décomposent en quatre, alors que les modes dégénérés se décomposent en huit modes actifs en Raman.

groupe moléculaire (D_{6h})	symétrie de site C_i	groupe facteur (D_{2h})	éléments du tenseur
A_{1g}			
A_{2g}			
B_{1g}			
B_{2g}	Ag	8 Ag	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
E_{1g}		8 B_{1g}	α_{yz}
E_{2g}		8 B_{2g}	α_{xz}
		B_{3g}	α_{xy}

Figure 14

Nous avons donc au total 32 modes du type g actif en Raman dans le cristal, 12 d'entre eux (3 pour chaque type de symétrie) étant des modes de réseau purement librationnels.

Les études les plus récentes[30] donnent l'attribution suivante pour les modes librationnels observables expérimentalement :

Tableau I

140 K	
cm-1	attribution
* 57	Ag
62	B_{3g}
* 79	Ag, B_{2g}
90	B_{2g}
92	Ag (B_{3g})
100	B_{1g}
*128	B_{3g}, B_{1g}

Les astérisques indiquent les modes les plus intenses ; ce sont ces modes que nous nous sommes attachés à suivre (on peut remarquer que chacun de ces modes correspond à la libration de la molécule autour de l'un de ses axes principaux d'inertie[16], comme le montre schématiquement la figure 15 ci-dessous).

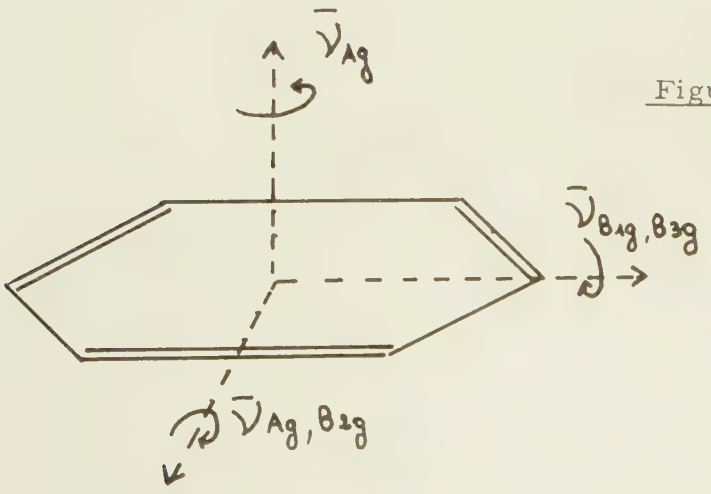


Figure 15

Les figures 16 et 17 montrent les courbes de variation des fréquences du réseau en fonction de la pression décroissante depuis 9 Kbars jusqu'à la pression résiduelle de l'appareil (250 bars). (Une étude en fonction de la pression croissante donne des résultats rigoureusement identiques, ce qui nous permet d'affirmer que la pression est réellement hydrostatique au sein de l'échantillon).

On constate que, dans les cas où le domaine de pression étudié est suffisamment important (dans certains cas la gaine de PTFE isolant l'échantillon du fluide porteur était endommagée à cause de la très grande discontinuité de volume à la fusion du benzène : $\frac{\Delta V}{V} \simeq 15\%$!!), le comportement des fréquences est analogue à celui observé en fonction de la température, c'est-à-dire que l'on observe une variation quasi-linéaire aux hautes pressions suivie d'une décroissance rapide et non linéaire à l'approche de la courbe de fusion. On peut remarquer ici que cette décroissance rapide, en fonction de la pression, apparaît même pour des températures inférieures à 5, 5°C (température de fusion du benzène à pression atmosphérique), c'est-à-dire à l'approche du prolongement fictif de la courbe de fusion vers les pressions négatives!! (voir par exemple sur la figure 16 pour la température de - 35°C la décroissance apparaît nettement, en particulier pour le mode de plus haute fréquence, bien qu'à cette température la fusion devrait avoir lieu à une pression nettement négative).

On peut aussi noter que la vitesse de variation des fréquences en fonction de la pression peut être très différente suivant le mode observé; il n'est donc pas impossible que, dans certains composés, deux courbes de variation de fréquence puissent se croiser. Cela pourrait expliquer le résultat obtenu par S. S. Mitra et collaborateurs[31] selon lequel les symétries de deux modes librationnels dans le naphtalène se trouvent inversés sous pression. Nous pensons qu'il s'agit là d'un tel croisement, car l'application d'une pression hydrostatique en

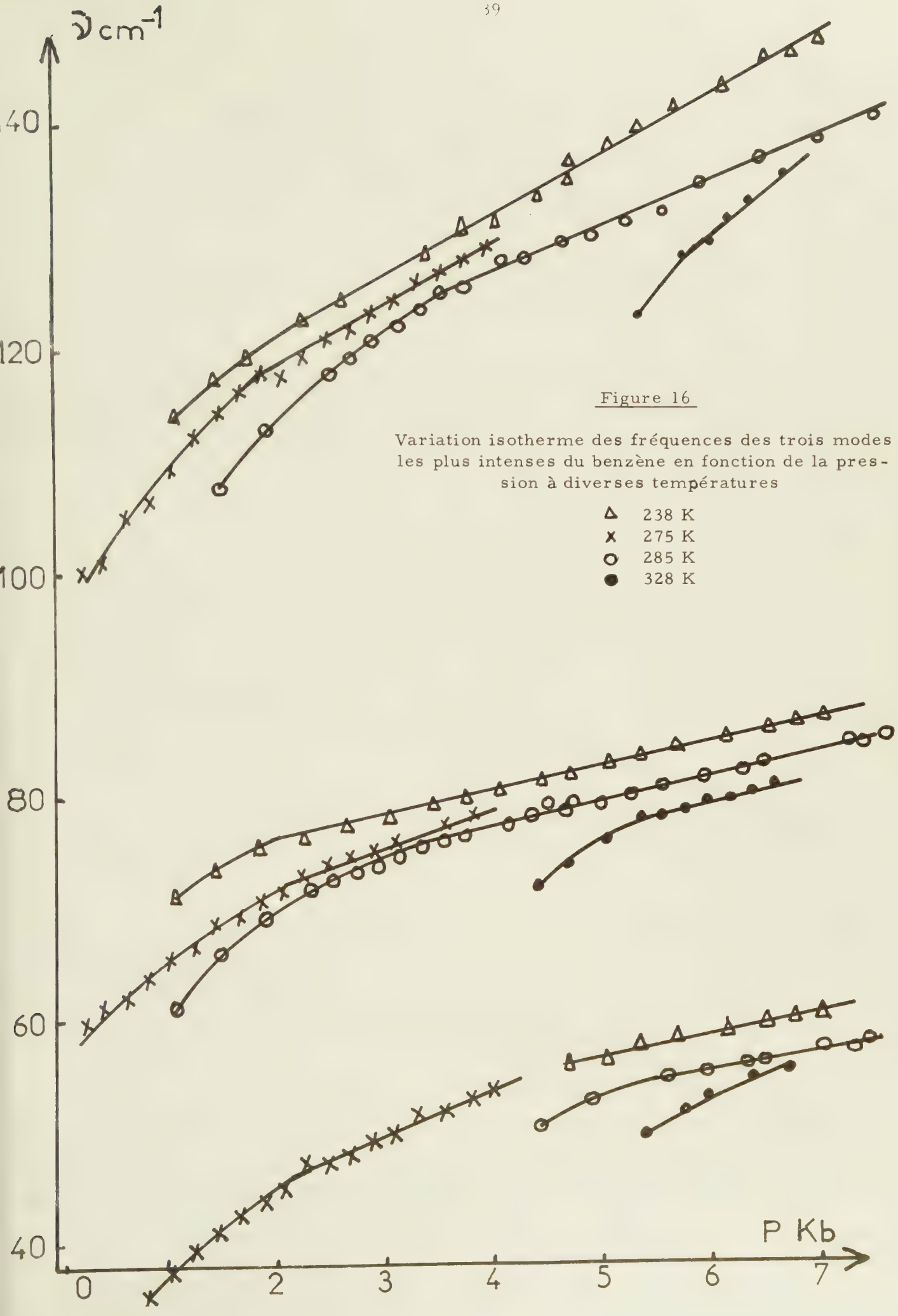


Figure 16

Variation isotherme des fréquences des trois modes les plus intenses du benzène en fonction de la pression à diverses températures

△ 238 K
× 275 K
○ 285 K
● 328 K

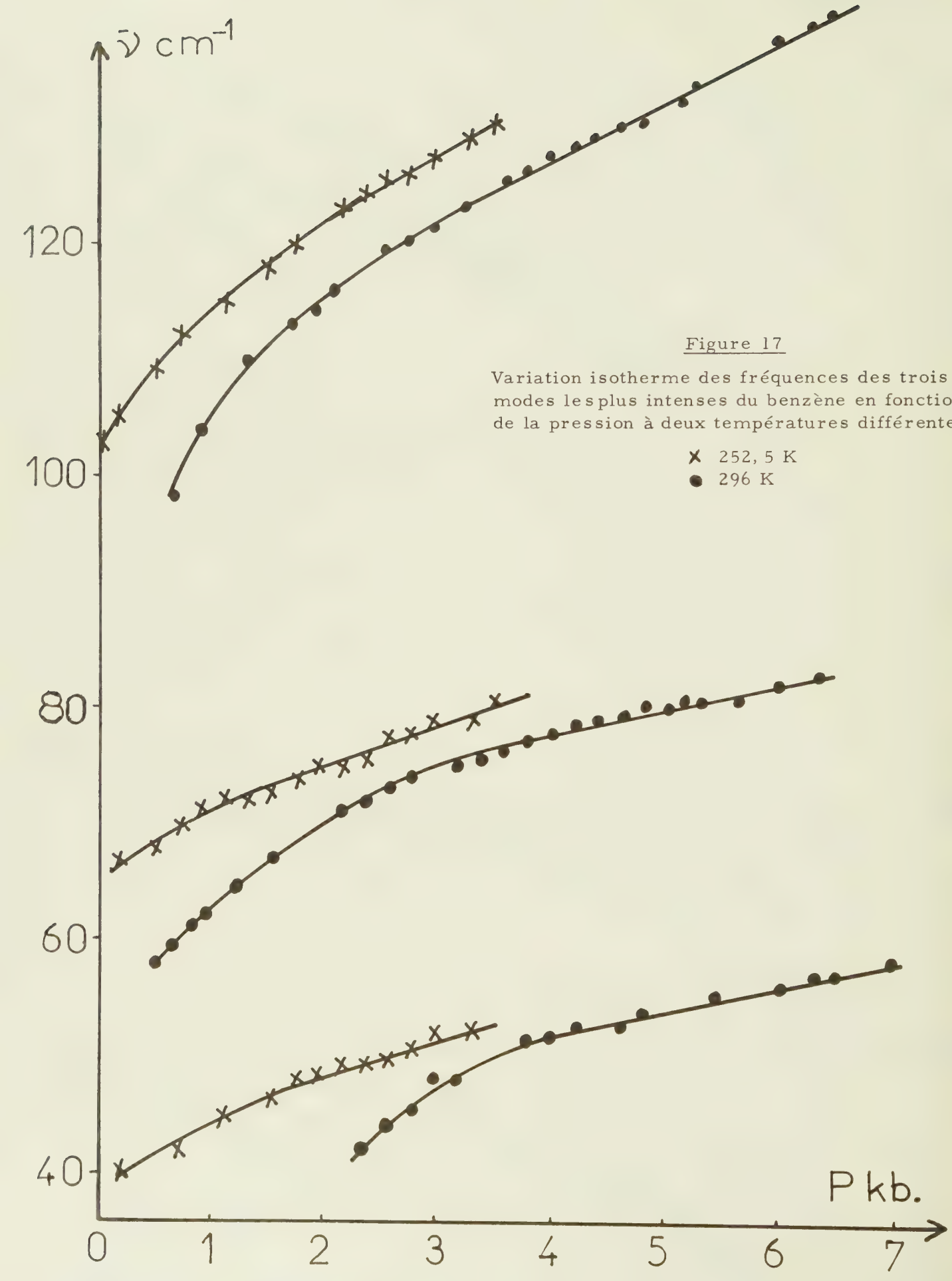


Figure 17

Variation isotherme des fréquences des trois modes les plus intenses du benzène en fonction de la pression à deux températures différentes

× 252, 5 K
● 296 K

dehors d'une transition de phase ne modifie ni le groupe d'espace, ni la symétrie du site, ni l'orientation des trois axes principaux de l'ellipsoïde de polarisabilité et les points expérimentaux du travail cité sont déterminés à des valeurs de pression très espacés entre elles.

Les figures 19 et 20 montrent quelques spectres obtenus à différentes températures et différentes pressions.

Dans toutes ces expériences, les fentes spectrales étaient fixées à une valeur $\leqslant 4\ cm^{-1}$, ce qui nous assurait une détermination de la fréquence des bandes Raman à $2\ cm^{-1}$ près pour les bandes larges et meilleure que $1\ cm^{-1}$ pour les bandes étroites (en valeur absolue).

On remarquera aussi sur les spectres obtenus que la largeur des bandes à mi-hauteur augmente considérablement quand on s'approche de façon isotherme de la fusion (le même comportement est observé à l'approche de la température de fusion dans un parcours isobare (fig.18)).

C) DISCUSSION

1) La décroissance rapide des fréquences à l'approche de la courbe de fusion

Par analogie avec les résultats obtenus en fonction de la température à la pression atmosphérique, nous avons essayé de représenter le déplacement isotherme en fonction de la pression des fréquences des modes librationnels du benzène par une relation analytique. Il était raisonnable de penser, au vu de l'aspect des courbes, que l'écart entre la fréquence mesurée et la fréquence obtenue par extrapolation de la partie linéaire aux hautes pressions pourrait s'exprimer, comme dans le cas des variations isobares, par une fonction du type Boltzmann. On sait, par ailleurs, qu'une telle expression en fonction de la pression

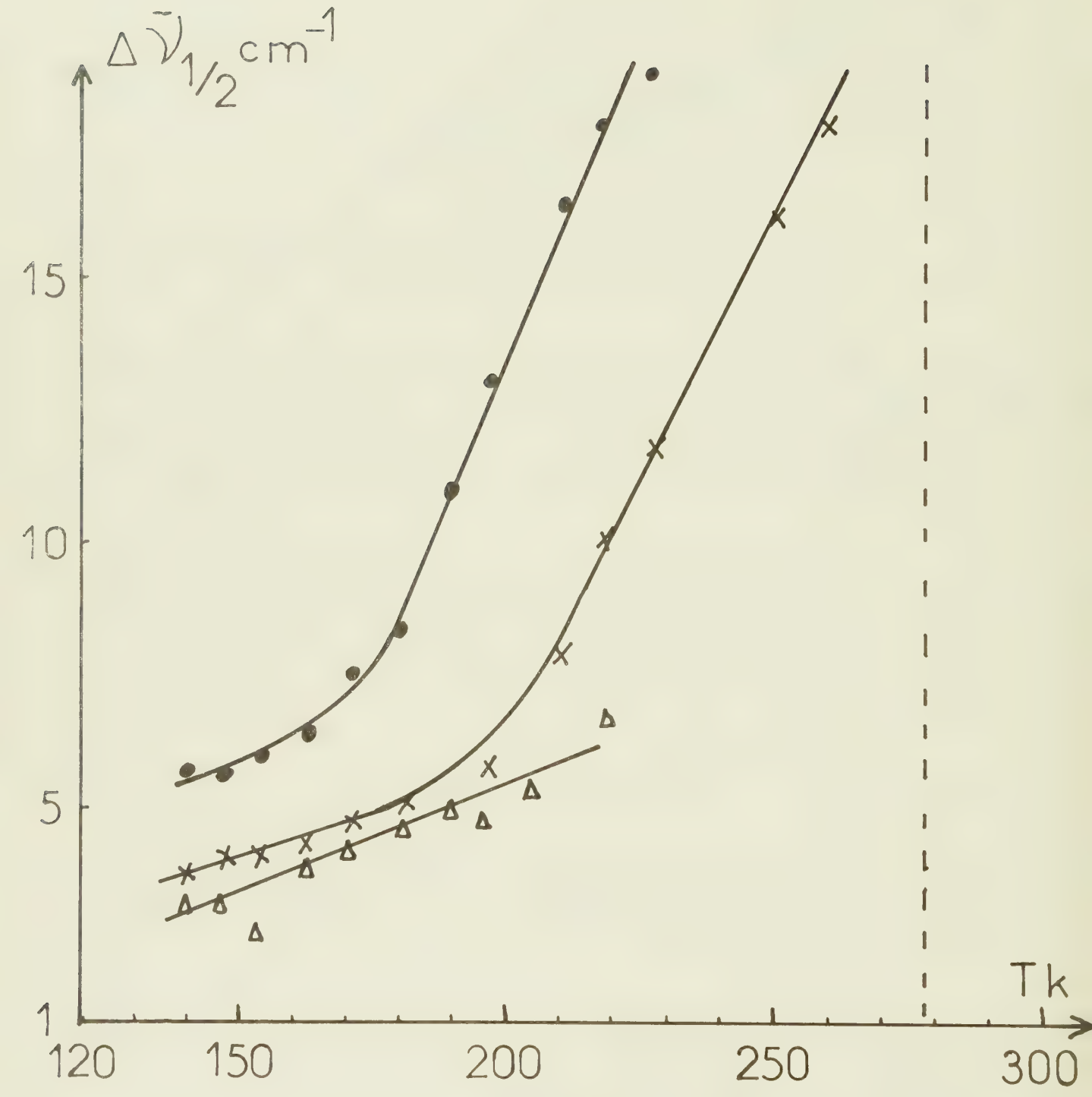


Figure 18

Variation de la largeur expérimentale des raies Raman de basse fréquence du benzène cristallisé en fonction de la température à pression atmosphérique

Δ $\bar{\nu}_{Ag}$

× $\bar{\nu}_{Ag,\ B_{2g}}$

● $\bar{\nu}_{B_{1g},\ B_{3g}}$

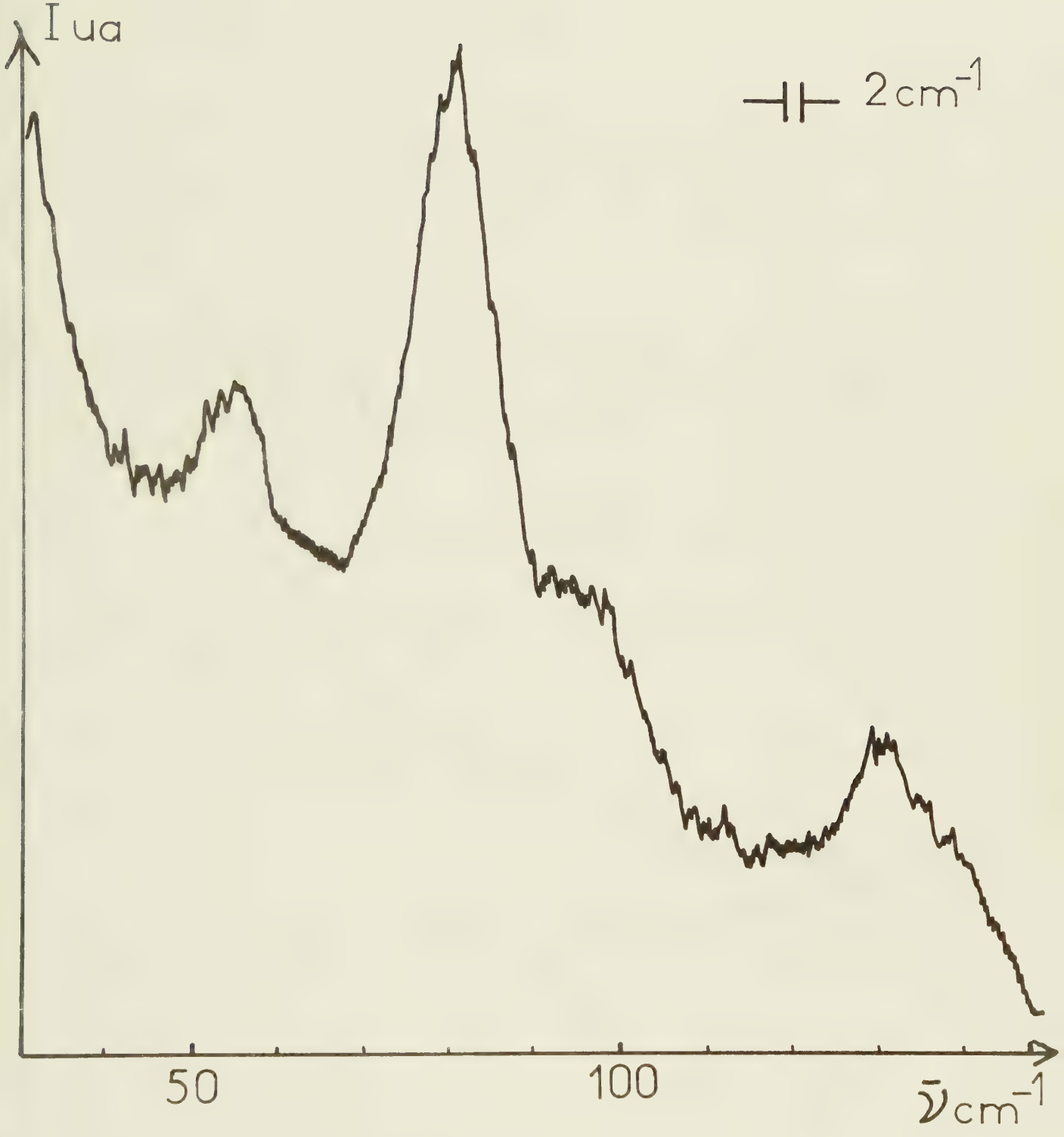


Figure 19

Spectre Raman expérimental de basse fréquence du benzène cristallisé à T = 277, 5 K et P= 4700 bars

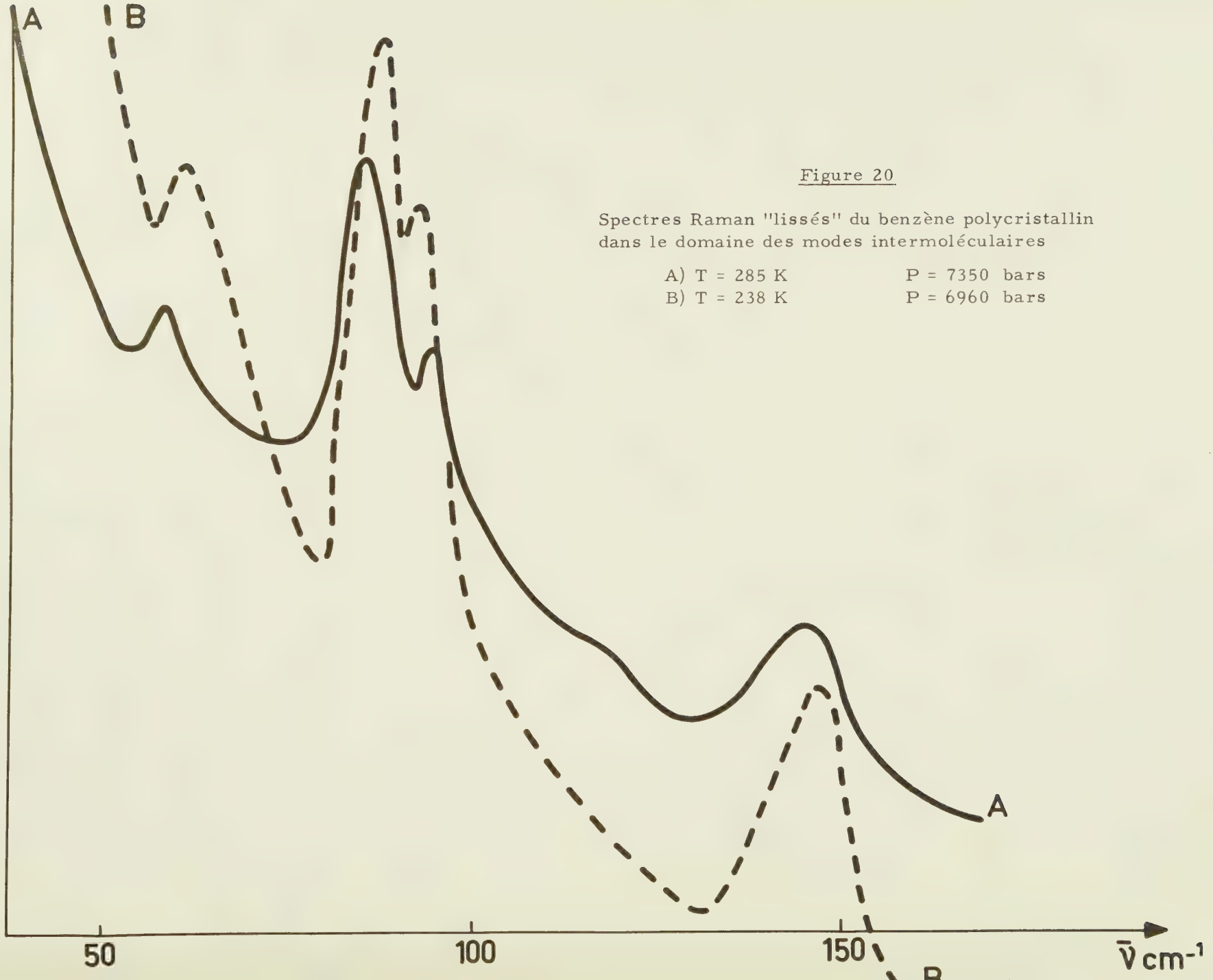


Figure 20

Spectres Raman "lissés" du benzène polycristallin dans le domaine des modes intermoléculaires

A) T = 285 K P = 7350 bars
B) T = 238 K P = 6960 bars

peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta\bar{\nu} = \nu_o \, e^{- PV^*/KT}$$

où V^* est le "volume d'activation" associé au phénomène. Malheureusement, cette expression ne pouvait en aucun cas représenter convenablement l'évolution des différentes fréquences aux différentes températures étudiées.

La relation mathématique qui représente le mieux la décroissance des fréquences au voisinage de la fusion s'est avérée, après de nombreux essais infructueux, être de la forme :

$$\Delta\bar{\nu}_{(P)} = B \exp\left(- \frac{\sigma(T)}{\pi - P}\right)$$

où σ est un coefficient dépendant de la température ayant les dimensions d'une pression et π une pression.

Les figures 21 à 24 montrent les droites obtenues en portant

$$\log \Delta\bar{\nu} = f\left(\frac{1}{\pi - P}\right)$$

pour différents modes à différentes températures; sur chacune des figures, la valeur de π adoptée(*) est notée (cette valeur et la signification de la

---

(*) - La figure 25 montre ces mêmes droites obtenues pour un mode particulier à une température donnée avec diverses valeurs pour π de part et d'autre de la valeur adoptée afin de montrer que cette dernière était la meilleure possible.

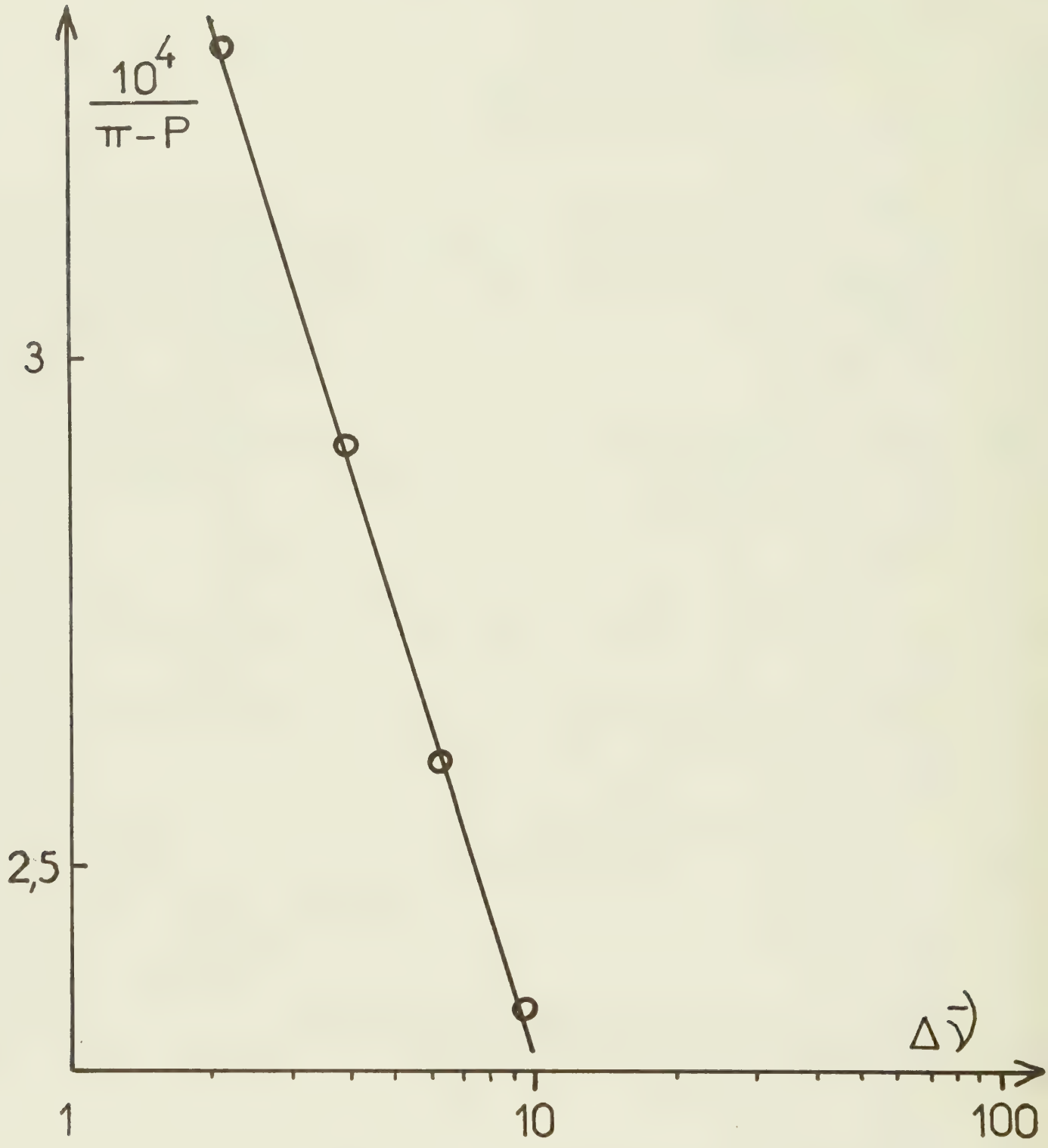


Figure 21

Vérification de la loi $\Delta\bar{\nu} = B \exp(-\sigma(T)/\pi - P)$ pour le mode $\bar{\nu}\,Ag, B_{2g}$ du benzène à T = 278 K avec π = 6300 bars

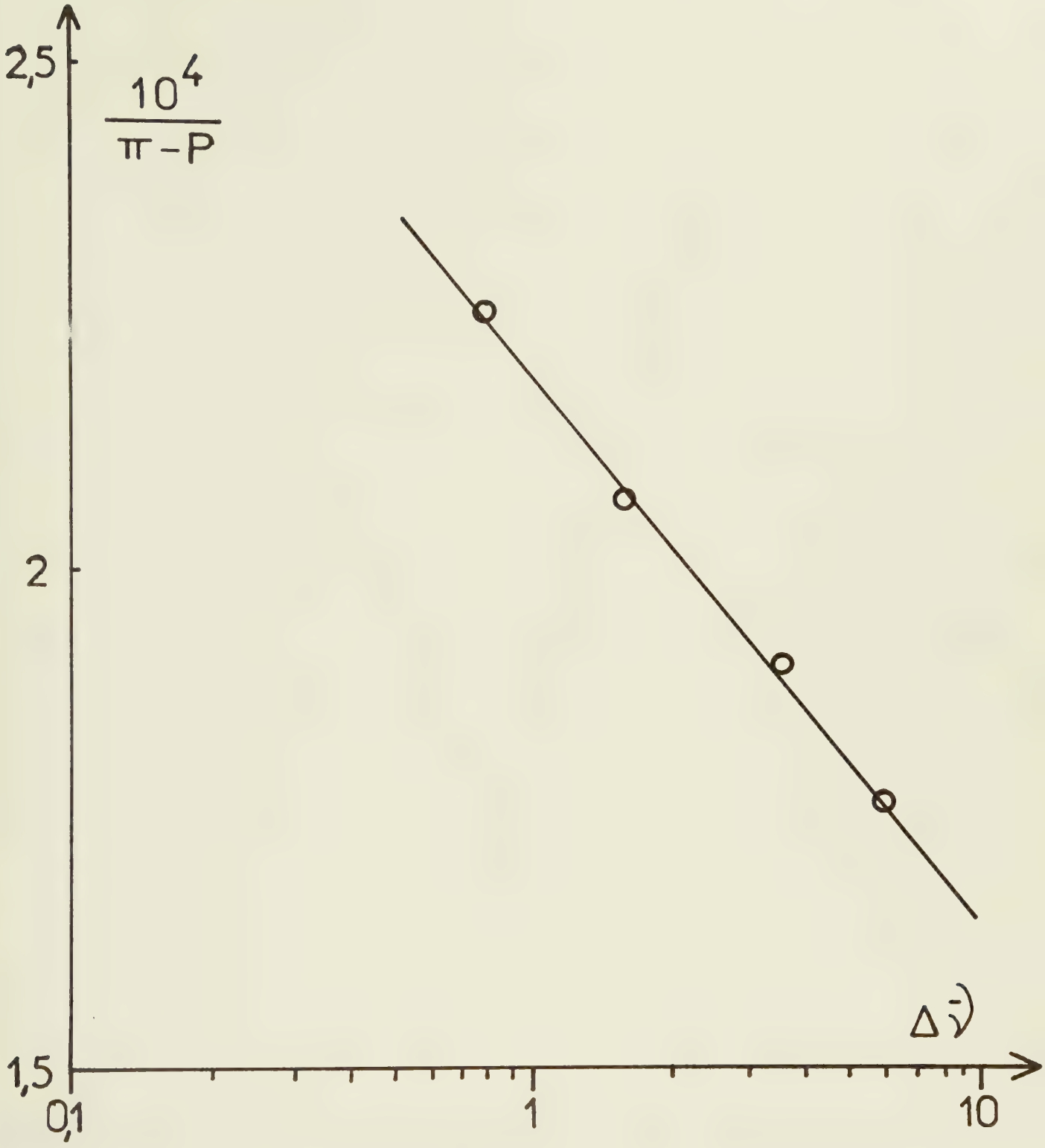


Figure 22

Vérification de la loi $\Delta\bar{\nu} = B \exp(-\sigma(T)/\pi - P)$ pour le mode $\bar{\nu}_{Ag,\ B_{2g}}$ du benzène à T = 284 K avec π = 6400 bars

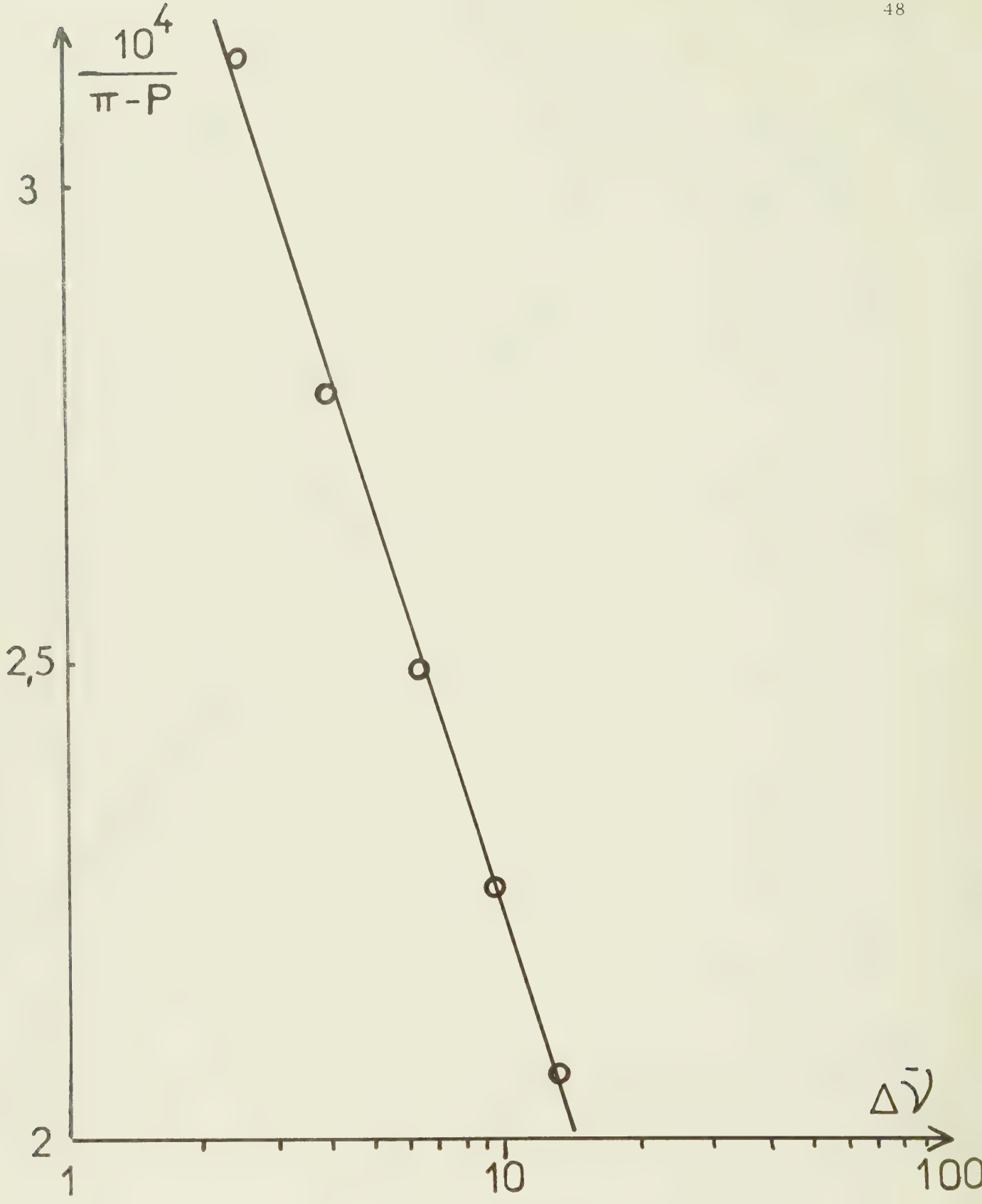


Figure 23

Vérification de la loi $\Delta\tilde{\nu} = B \exp(-\sigma(T)/\pi - P)$ pour le mode $\tilde{\nu}_{B_{1g}, B_{3g}}$ du benzène à T = 278 K avec π = 6300 bars

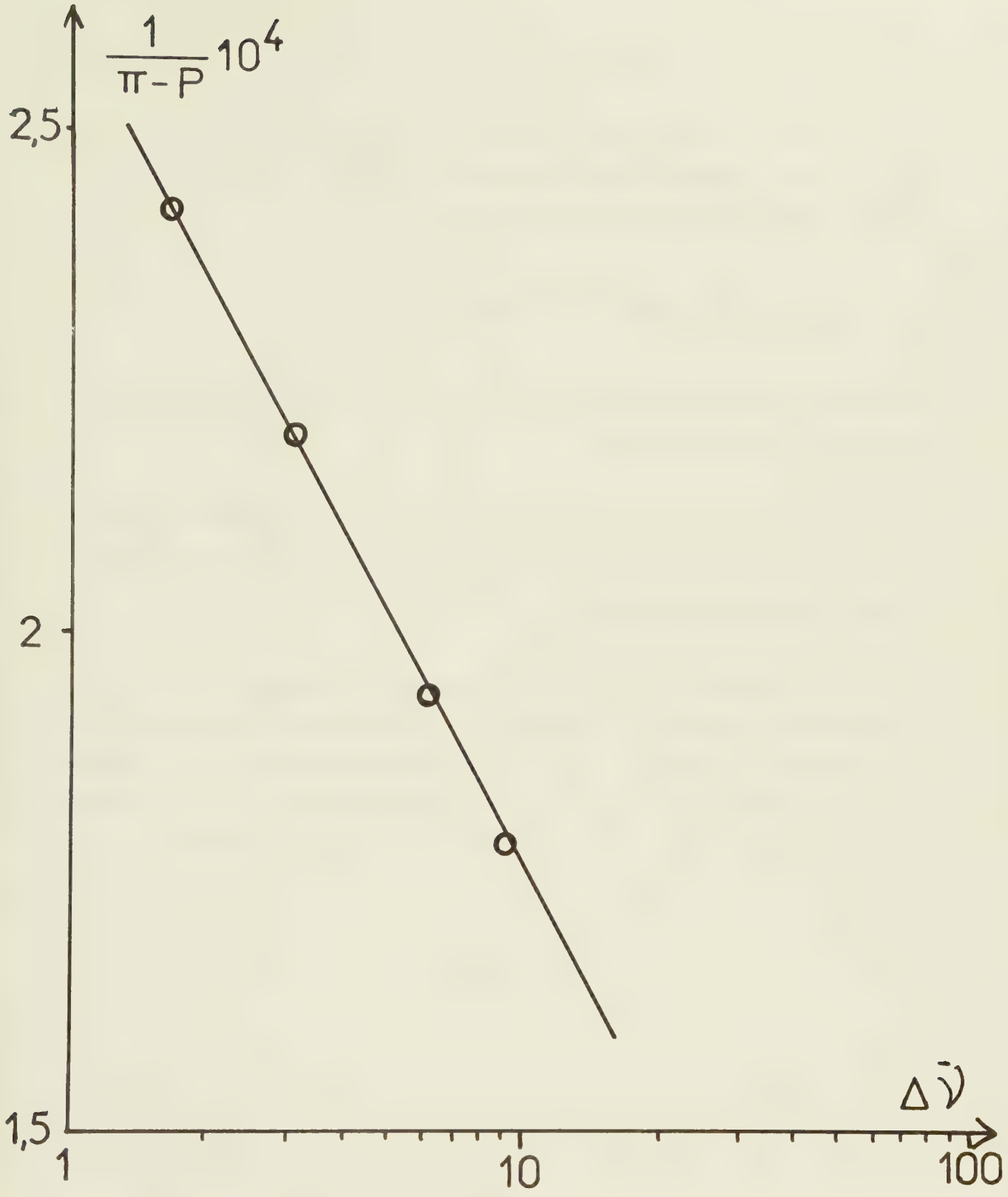


Figure 24

Vérification de la loi $\Delta\bar{\nu} = B \exp(-\sigma(T)/\pi - P)$ pour le mode $\bar{\nu}_{B_{1g}, B_{3g}}$ du benzène à T = 289 K avec π = 6400 bars

pression π seront discutées plus tard).

Nous pouvons donc maintenant représenter la variation des fréquences librationnelles dans le benzène en fonction de la pression dans toute la gamme étudiée par l'expression :

$$\bar{\nu}_{(P)} = \left[\bar{\nu}_{\pi} - b(\pi - P) \right] - B \exp \left[- \frac{\sigma(T)}{\pi - P} \right]$$

où $\bar{\nu}_{\pi}$ est le nombre d'onde du mode considéré à la pression π et à la température de l'expérience.

La valeur du coefficient σ dépend de la température à laquelle l'expérience a été effectuée. C'est pourquoi, nous l'avons notée $\sigma(T)$ dans les relations précédentes.

La théorie de Mie-Gruneïsen permet de relier la variation des fréquences du réseau à la variation de la densité par l'intermédiaire du "paramètre de Gruneïsen" γ_G. Ce paramètre qui devrait être, en première approximation, le même pour tous les modes externes et pratiquement indépendant de la température et de la pression est défini comme étant :

$$\gamma_G = - \frac{d \text{ Log } \bar{\nu}_K}{d \text{ Log } V}$$

Afin de vérifier cette relation par des mesures directes, nous avons étudié, par une mesure volumétrique dont le principe est décrit en détail dans (21), la variation isotherme (à 297 K) du volume molaire du benzène solide en fonction de la pression décroissante. La courbe $V = f(P)_T$ est représentée sur la figure 26. On constate, comme l'avait déjà signalé P. Figuière[21], que l'augmentation du volume, qui devient extrêmement rapide au voisinage de la courbe de fusion, peut être repré-

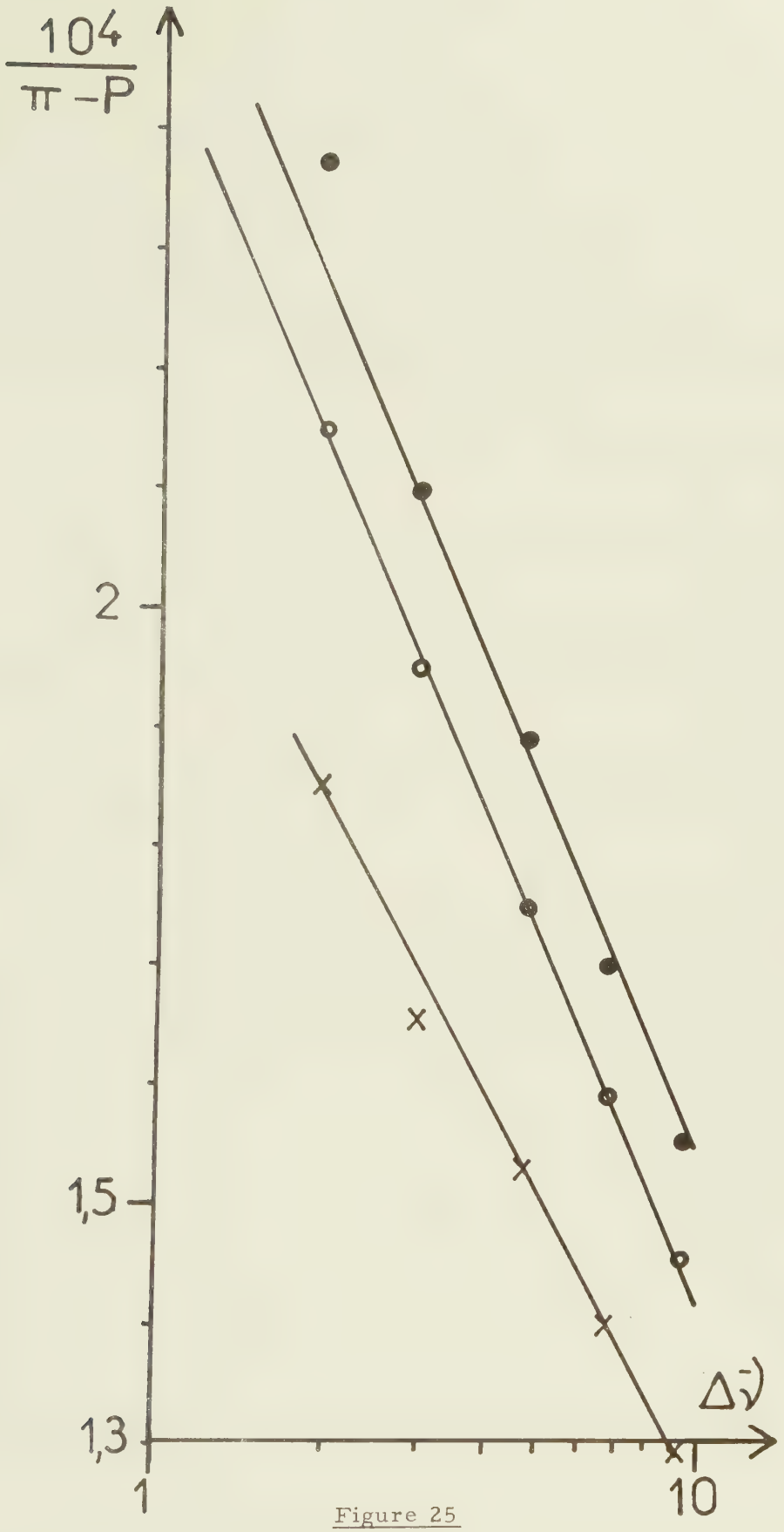


Figure 25

$\Delta\bar{\nu} = B \exp(-\sigma(T)/\pi - P)$ pour le mode $\bar{\nu}_{B_{1g}, B_{3g}}$ du benzène à T = 252, 5 K pour différentes valeurs du paramètre

π = 5400 bars
π = 5700 bars (valeur adoptée fig. 21)
π = 6300 bars

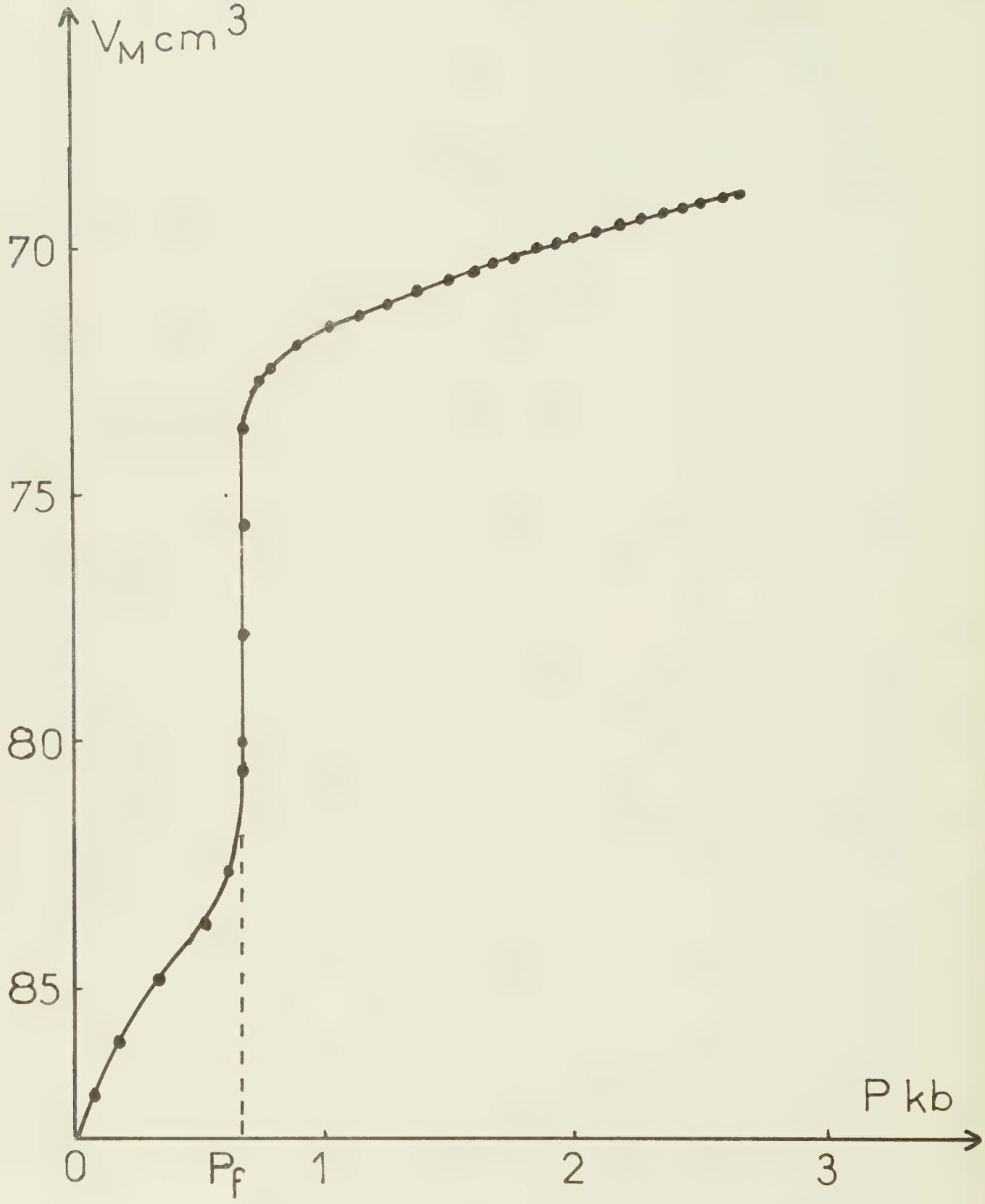


Figure 26

Volume molaire expérimental (non corrigé) du benzène
en fonction de la pression décroissante à T = 297 K

sentée par une relation du type Boltzmann.

La figure 27 montre les valeurs de γ_G en fonction de la pression, calculées à l'aide de la relation ci-dessus en utilisant nos résultats à 297 K concernant la variation isotherme des fréquences des trois modes externes les plus intenses dans le benzène. On constate :

a) les γ_G ne sont pas identiques pour les trois modes étudiés;

b) les γ_G dépendent fortement de la pression;

c) la valeur moyenne $\langle \gamma_G \rangle$ se situe aux alentours de 2, 5 - 3, ce qui est une valeur raisonnable pour un solide moléculaire.

2) Les isochromes, les isospectres et les isochores dans le diagramme P, T du benzène

Nous pouvons représenter, dans le diagramme pression-température, les isochromes des différents modes librationnels dans le benzène, c'est-à-dire tracer les courbes le long desquelles un mode donné conserve une fréquence constante (aux erreurs expérimentales près); en effet, pour un mode donné, on peut toujours compenser un glissement de fréquence dû à une diminution de température par une élévation corrélative de la pression et réciproquement. Quelques isochromes ainsi obtenus pour les modes Ag; Ag, B_{2g} et B_{1g}, B_{3g} du benzène sont représentés sur la figure 28. On peut constater que dans notre gamme expérimentale les courbes isochromes sont linéaires et pratiquement parallèles entre elles (même les isochromes correspondant à deux modes différents !).

Cette dernière remarque nous a conduit à tracer sur un même graphique les isochromes correspondant aux trois différents modes pour les valeurs des fréquences observées simultanément dans un même

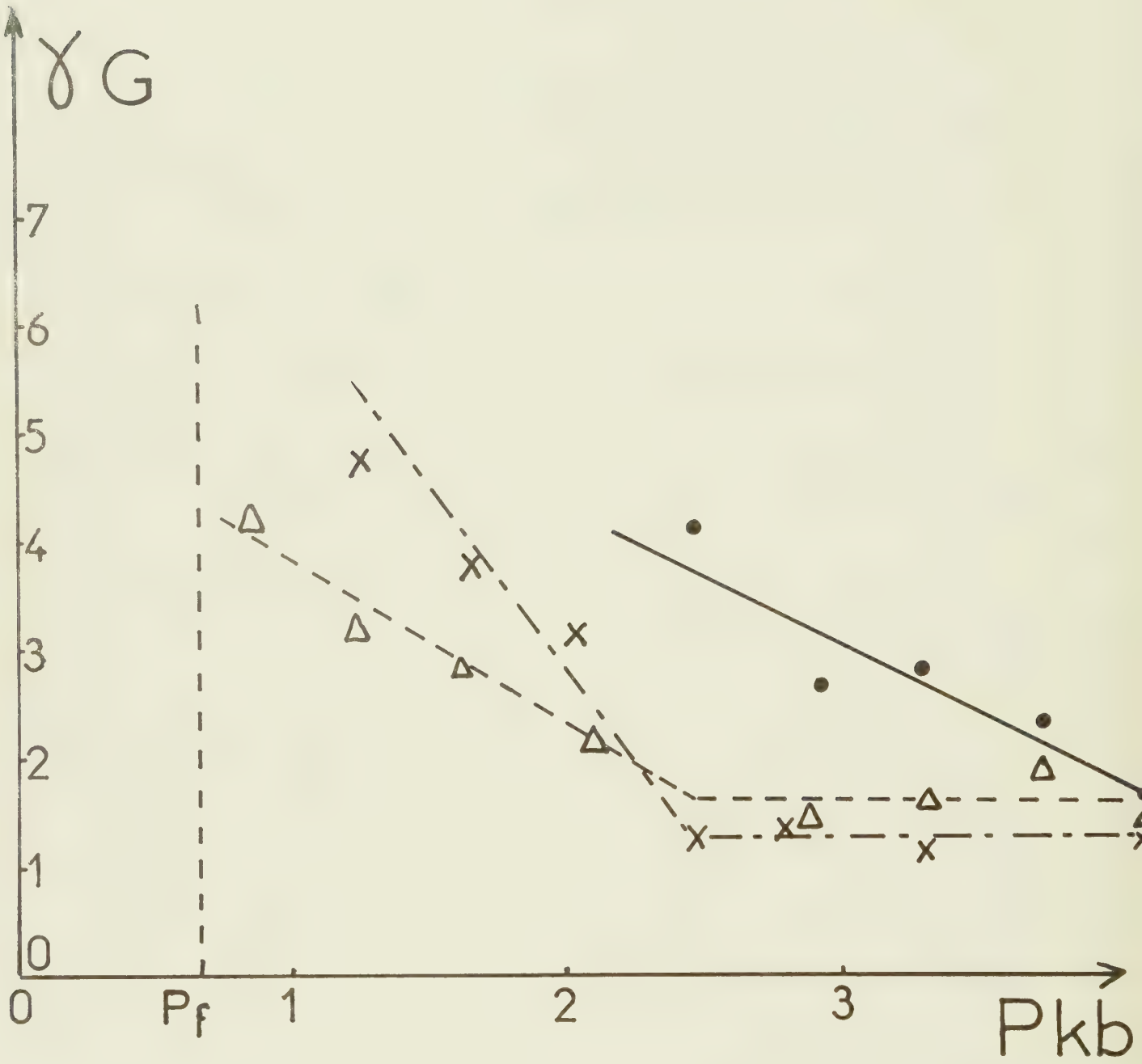


Figure 27

Variation des paramètres de Grunei'sen en fonction de la pression à T = 297 K pour les trois modes les plus intenses du benzène

- ● $\bar{\nu}_{Ag}$
- Δ $\bar{\nu}_{Ag, B_{2g}}$
- × $\bar{\nu}_{B_{1g}, B_{3g}}$

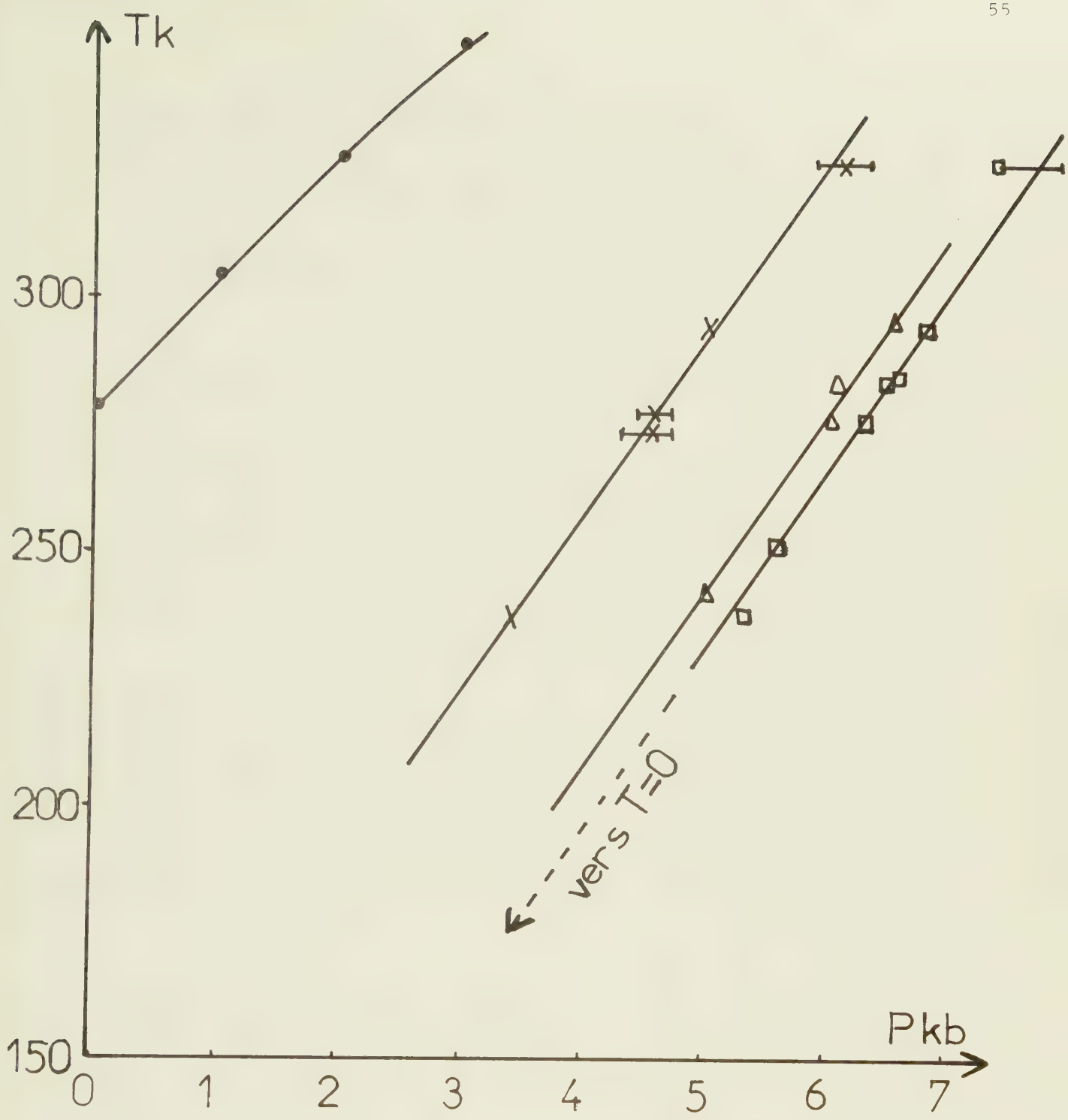


Figure 28

Quelques isochromes des modes intermoléculaires du benzène

- ● Courbe de fusion (d'après P. W. Bridgman)
- ▲ $\bar{\nu}_{Ag} = 58\ cm^{-1}$
- ▫ $\bar{\nu}_{B_{1g}, B_{3g}} = 140\ cm^{-1}$
- × $\bar{\nu}_{Ag,\ B_{2g}} = 80\ cm^{-1}$

spectre ; à notre grande surprise, les trois isochromes en question étaient parfaitement superposables. Ceci nous donnait,dans le diagramme pression température, des lignes le long desquelles l'ensemble du spectre de basse fréquence restait invariable, du moins en ce qui concerne les fréquences. (En effet, les largeurs de raies ne restent pas invariantes). Nous avons dénommé ces lignes "isospectres".

Le tableau II donne les valeurs des fréquences mesurées le long de tels "isospectres". On constate que les écarts avec les fréquences moyennes sont inférieures aux incertitudes expérimentales estimées plus haut. Toutefois, dans la région où la variation isobare ou isotherme des fréquences est très rapide (au voisinage de la courbe de fusion), l'imprécision sur la mesure des fréquences ne nous permet pas de conclure, mais l'allure des courbes nous suggère qu'il doit en être de même.

Si nous prolongeons nos "isospectres" jusqu'à P = 0 (ou P = 1 atm, ce qui revient exactement au même en comparant avec des pressions de 9000 bars), nous constatons que les deux modes de haute fréquence conservent les fréquences de l' "isospectre" alors que le mode $\overline{\nu}_{Ag}$ prend une fréquence supérieure (l'écart étant alors supérieur à l'erreur expérimentale).

Par exemple: le long de l'une des "isospectres", les trois fréquences sont respectivement 130 ; 79, 5 et 53,5 cm^{-1} à haute pression alors qu'à P = 0 les fréquences deviennent 130, 80 et 59 cm^{-1} ; il en est de même pour les autres "isospectres". Nous tenterons de donner une interprétation à cette divergence à la fin du chapitre.

Concentrons nous maintenant sur le domaine de pression et de température dans lequel nous avons réellement obtenu des lignes "isospectres".

On sait qu'en se plaçant dans l'hypothèse quasi-harmonique

T° C	$\bar{\nu}_{Ag}$ (cm-1)	$\bar{\nu}_{Ag, B_{2g}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{B_{1g}, B_{3g}}$ (cm-1)
+ 55			120
+ 23	45 - 48	74	120
+ 11		74	120
+ 2	46	73, 5	120
- 20, 5	47	74	120
- 35		74, 5	120
P=0	52	74	120
+ 55	53	79, 5	130
+ 23	53, 5	80	130
+ 11	50 -53	79, 5	130
+ 2	54	79, 5	130
- 20, 5	53, 5	79 -80	130
- 35	52 - 53	80	130
P=0	59	80	130

TABLEAU II

Valeurs expérimentales des différentes fréquences Raman observées en fonction de la pression pour les trois modes les plus intenses dans le benzène à différentes températures

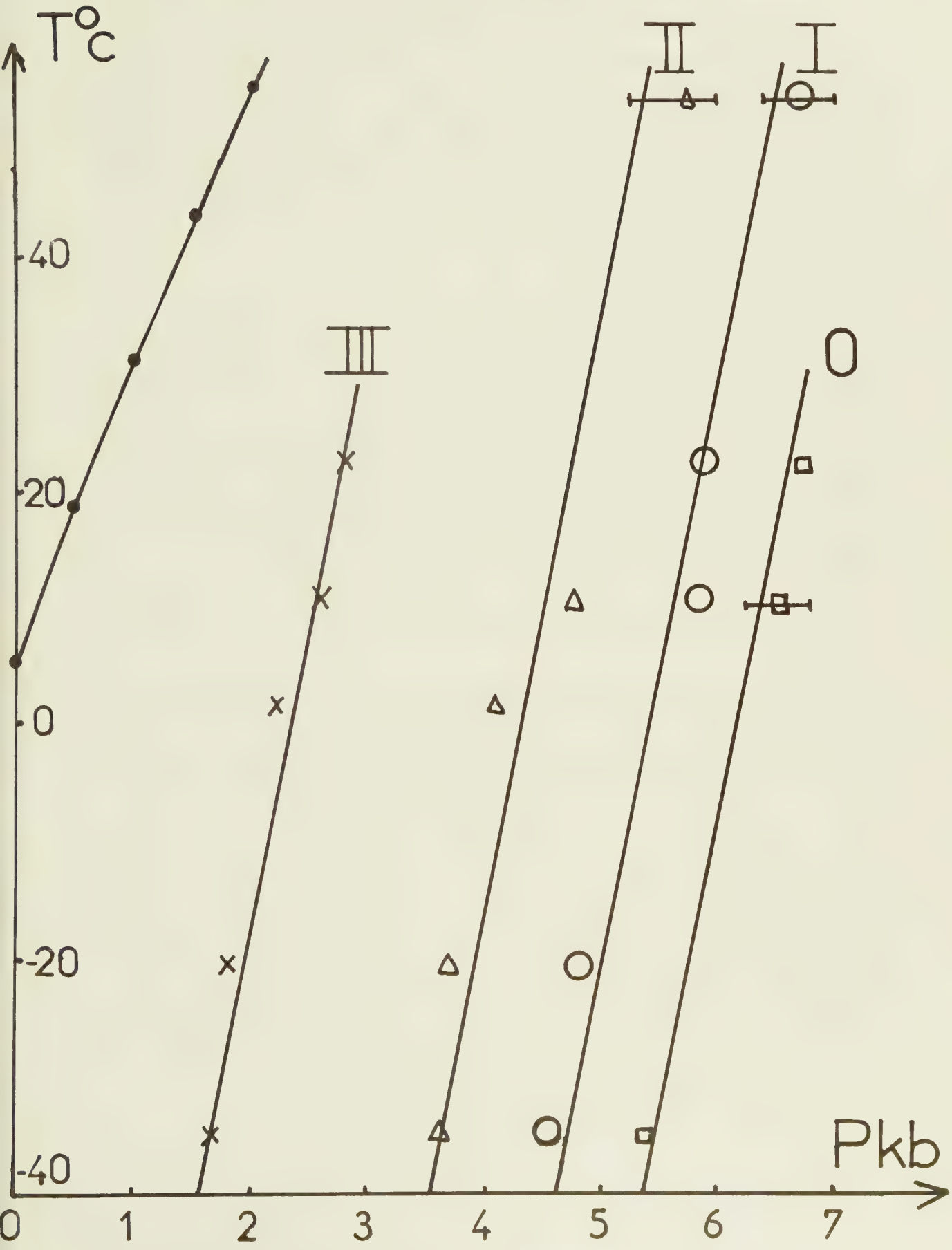
on peut en principe calculer les fréquences des modes externes en introduisant une fonction potentielle de paires $\phi(r_{ij})$, où r_{ij} est la distance entre deux atomes appartenant à deux molécules différentes. (voir par exemple références 32 à 37). Il est important de noter que, dans tous les cas, quelle que soit l'allure du potentiel $\phi(r_{ij})$ choisi, ce dernier ne dépend que de la distance r_{ij} entre deux atomes voisins. Il est donc clair que les fréquences des modes librationnels sont alors, directement et seulement, reliées aux distances interatomiques entre molécules voisines dans le cristal (quel que soit d'ailleurs le nombre de "voisins" introduit dans l'approximation). Dans ces conditions, on peut donc raisonnablement en déduire que le long d'une "isospectre" toutes les distances intermoléculaires ainsi que les orientations relatives des molécules restent invariantes puisque les fréquences restent constantes.

Nos "isospectres" sont donc, dans cette gamme de température et de pression, des lignes où le volume et la structure géométrique de la maille du benzène solide restent constants, autrement dit des isochores à configuration constante. La figure 29 montre quelques isochores ainsi déterminées. On peut constater sur cette figure que certains points expérimentaux sont légèrement décalés par rapport à la droite moyenne. Ce décalage peut paraître important le long de l'axe des températures mais il ne faut pas oublier que les expériences ont été faites en fonction de la pression et que le plus grand écart correspond à 300 bars (par exemple point à 23°C sur l'isochore I). Un écart de 300 bars correspond (voir figure 16) au maximum à une erreur de $0,8\ cm^{-1}$ sur la fréquence du mode présentant l'effet de pression le plus important. Cette erreur est évidemment nettement inférieure à l'erreur absolue commise sur la mesure d'une fréquence.

A notre connaissance, il s'agit de la première détermination expérimentale d'isochores de l'état cristallin et nous pouvons constater que les isochores ainsi déterminées sont parallèles entre elles (ou plus

Figure 29

Réseau des courbes isochores à configuration constante
dans le benzène solide



généralement déductibles les unes des autres par translation le long de l'axe des pressions). Nous montrerons dans la partie théorique de ce travail que le cas peut être généralisé au prix d'une hypothèse. L'une de ces isochores est une isochore particulière, c'est-à-dire une isochore le long de laquelle le volume est le même qu'au zéro absolu et à pression extérieure nulle. Afin de tracer cette isochore particulière, nous avons déterminé l'équation empirique générale des isochores dans ce domaine du diagramme de phase. On trouve :

$$T = \frac{1}{22,5} P + T_o$$

(T_o pouvant être négatif ou positif).

L'isochore correspondant au volume du zéro absolu aura comme équation (en considérant l'isochore comme linéaire jusqu'à $T = 0$ et $P = 0$, ce qui en fait est faux, mais constitue une bonne approximation comme nous le verrons dans la partie théorique) :

$$T = \frac{1}{22,5} P \qquad \text{ou} \qquad T = 4,44 \cdot 10^{-2} P$$

Si l'on prend une température quelconque dans notre domaine expérimental, par exemple $T = 300$ K, l'équation nous donne $P = 6750$ bars. Ce point correspond à l'isochore numérotée 0 sur la figure 29.

Le long de cette isochore, que nous dénommerons "isochore 0", les fréquences Raman des trois modes externes sont (voir tableau III) respectivement 58 ; 84 et 140 cm^{-1}. Ces trois fréquences, d'après nos hypothèses de départ, devraient alors correspondre aux fréquences réellement mesurées à $T = 0$ et $P = 0$. Le spectre de basse fréquence du benzène a été mesuré à 4, 2 K et à $P = 1$ atm par Ito et Shigeoka[38]. Ces mesures donnent pour les modes concernés :

modes / isochores	$\bar{\nu}_{Ag}$	$\bar{\nu}_{Ag}$, B_{2g}	$\bar{\nu}_{B_{1g}}$, B_{3g}
0	58	84	140
I	56	82	136
II	53, 5	79, 5	130
III	46	74	120

Tableau III

Valeurs moyennes des fréquences des trois modes les plus intenses du benzène le long de quelques isochores repré - sentées sur la figure 29

$$\bar{\nu}_{Ag} - 64 \text{ cm}^{-1}$$
$$\bar{\nu}_{Ag, B_{2g}} - 86 \text{ cm}^{-1}$$
$$\bar{\nu}_{B_{1g}, B_{3g}} - 136 \text{ cm}^{-1}$$

L'extrapolation linéaire à T = 0 sur nos courbes de variation de fréquence en fonction de la température et à pression atmosphérique (figure 2) donne des fréquences respectivement égales à 66, 5 ; 87 et 141, 5 cm^{-1}. Cette extrapolation donne en fait des valeurs trop élevées car on sait depuis longtemps (voir par exemple référence 1) qu'aux très basses températures, les fréquences ne varient pratiquement pas, ainsi d'ailleurs que la densité du cristal du fait de la très faible dilatation thermique dans cette gamme de température. Les valeurs extrapolées et les valeurs mesurées par Ito et Shigeoka sont donc en bon accord entre elles. On peut en effet constater sur le tableau IV (qui résume l'ensemble des valeurs des fréquences discutées) que les fréquences des deux modes de plus haute fréquence lues sur l'isochore 0 sont en accord avec les valeurs expérimentales[38] et avec les valeurs extrapolées aux erreurs d'expériences près (en effet nous ne disposons pas de source d'étalonnage absolu) alors que la fréquence du mode $\bar{\nu}_{Ag}$ est très différente. (On ne peut pas expliquer les 6 cm^{-1} d'écart entre la valeur mesurée et la valeur lue sur l'isochore 0 par des incertitudes expérimentales).

En conclusion, on peut estimer qu'aux erreurs expérimentales près la fréquence des deux modes $\bar{\nu}_{Ag, B_{2g}}$ et $\bar{\nu}_{B_{1g}, B_{3g}}$ reste constante tout au long des isochores que nous avons déterminées, alors que celle du mode $\bar{\nu}_{Ag}$ le reste simplement dans le domaine des hautes températures et hautes pressions.

Par ailleurs, il est évident que l'isochore passant par le zéro absolu à P = 0 existe en tout état de cause, ce qui nous permet de conclure que dans le cas du benzène l'isochore correspondant au volume du

fréquence / mode	exp réf. (38)	extrapolées à partir de nos résultats à pression atmosphérique (fig. 2)	lues sur l'isochore correspondant au volume du zéro absolu
$\bar{\nu}_{Ag}$	64	66, 5	58
$\bar{\nu}_{Ag, B_{2g}}$	86	87	84
$\bar{\nu}_{B_{1g}, B_{3g}}$	136	141, 5	140

Tableau IV

zéro absolu semble être, aux basses températures et basses pressions, une isochore à configuration évolutive alors que cette même isochore semble devenir une isochore à configuration constante vers les hautes températures et hautes pressions.

La notion de configuration est simple dans le cas des solides atomiques comme les gaz rares, car elle ne reflète, dans ce cas, que la géométrie de la maille élémentaire; mais, dans le cas d'un solide moléculaire comme le benzène, le terme "configuration" contient en fait deux notions distinctes :

a) Géométrie de la maille élémentaire;

b) Orientations relatives des molécules par rapport aux axes de la maille en question.

En fait, il nous semble raisonnable de penser que la géométrie de la maille élémentaire reste constante tout le long des isochores dans de cas du benzène, mais que les orientations des molécules, par rapport aux axes cristallins, changent en fonction de la température et de la pression, même le long d'une isochore[x]. C'est, à notre avis, la raison pour laquelle le mode $\overline{\nu}_{Ag}$ dans le benzène ne conserve pas une fré - quence constante le long de l'isochore correspondant au volume du zéro

---

x - En collaboration avec P. Figuière et H. Szwarc, nous avons montré que, dans le cas de la thiourée, on observe, dans le domaine de température compris entre 170 et 200 K, une variation importante des intensités des bandes Raman de basses fréquences. Cette variation s'interprête aisément si on admet, dans cette zone de température, une modification progressive de l'orientation des molécules par rapport aux axes cristallographiques, modification qui préserve la symétrie du site ainsi que le groupe d'espace.

absolu aux basses températures. On peut expliquer le fait que ce même mode semble conserver une fréquence invariante le long de l'isochore, dans le domaine des hautes températures, par la haute symétrie de la molécule du benzène et surtout par l'importance des mouvements de grande amplitude aux temps longs dans ce domaine de température. En effet, l'importance de ces mouvements, en particulier les sauts de réorientation[x] autour de l'axe sénaire entre les six positions indiscernables de la molécule élève apparamment la symétrie des propriétés macroscopiques du cristal (élasticité, dilatation etc...) ; en d'autres termes, les orientations relatives des molécules par rapport aux axes cristallins sont "randomisées" par l'agitation thermique.

---

x - En effet, les mouvements aux temps courts (libration et translation) ont dans cette gamme de température une fréquence moyenne de l'ordre de 70 cm^{-1}, c'est-à-dire $\nu = 2.10^{12}$ Hz. La fréquence moyenne de réorientation autour de l'axe sénaire de la molécule de benzène solide peut être évaluée à partir des résultats de R. M. N. de Andrew et Eades[40]. Ces auteurs trouvent que le second moment $\overline{\Delta H}^2$ de la raie de résonance décroît de 14 $gauss^2$ à 2 $gauss^2$ aux alentours de 100 K, la fréquence de réorientation étant alors de l'ordre de la largeur de raie, c'est-à-dire 10^4 - 10^5 Hz. Posons pour fixer les idées $\nu = 5.10^4$ Hz à 100 K. Les mesures de T_1 dans le benzène solide[41] donnent une valeur de V=3700 calories/mole pour la hauteur de la barrière de potentiel qui s'oppose à la réorientation du benzène entre les six positions indiscernables. En appliquant une relation du type Arrhénieus :

$$\nu = \nu_o \exp\left(-\frac{V}{RT}\right)$$

on trouve facilement une fréquence de réorientation de l'ordre de 10^{10} Hz vers 250 K, donc seulement 200 librations avant un saut.

En conclusion, il est probable que notre observation expérimentale, selon laquelle les fréquences de tous les modes externes du benzène restent invariants le long de certaines lignes dans le diagramme pression-température, est en partie due aux propriétés particulières du benzène et que nous avons été servis par la chance. Il aurait été possible de vérifier ce résultat sur un composé de très basse symétrie, mais l'imprécision expérimentale de notre mesure et les conclusions théoriques que nous avons tirées plus loin nous ont conduits à imaginer d'autres expériences de vérification de ce résultat que nous évoquerons au cours de l'exposé. Il est intéressant de constater à ce point que les valeurs de la pression π , intervenant dans la relation empirique qui décrit l'évolution isotherme de la fréquence des modes externes en fonction de la pression (II, c, 1) peuvent être directement obtenues par lecture sur l'isochore du zéro absolu, ou, si on préfère, par l'intermédiaire de son équation empirique :

$$T = \frac{1}{22,5} P$$

Ce détail, très important pour le support expérimental de la partie théorique, sera analysé dans la deuxième partie de ce travail.

3) Des tenseurs dilatabilité thermique et compressibilité isotherme

Le fait que, dans notre domaine expérimental, les isochores sont des isochores à configuration constante , nous permet de tirer une conclusion très importante en ce qui concerne les tenseurs de dilatabilité thermique et de compressibilité isotherme dans cette gamme de température et de pression (de 0 à 9000 bars et de 238 à 328 K). En effet, le long d'une telle "isospectre" dont nous pensons qu'elle est une isochore, toute déformation induite dans le cristal par une variation quelconque de température peut être entièrement compensée par une

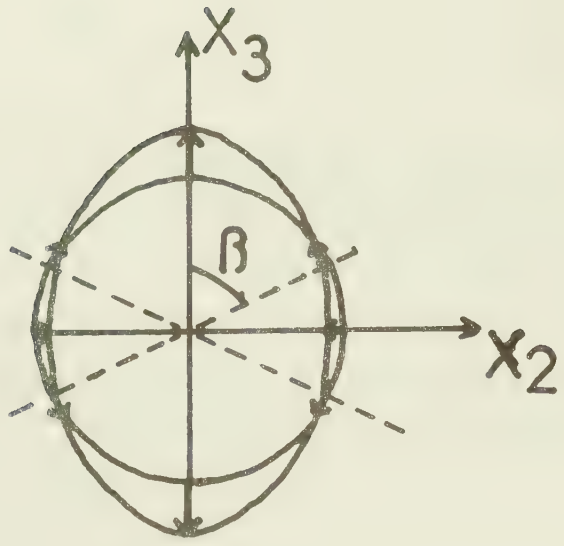
variation corrélative de la pression hydrostatique extérieure et, ceci, simultanément dans toutes les directions de l'espace.

Ceci nous amène à la conclusion que,dans le benzène cristallin, dans notre gamme de température et de pression, le tenseur dilatabilité thermique est, en tout point, proportionnel au tenseur compressibilité isotherme, soit :

$$[\alpha] \propto [\beta_T]$$

On sait que cette conclusion est parfaitement évidente dans le cas d'un cristal atomique cubique, mais elle ne l'était absolument pas dans le cas d'un solide moléculaire orthorhombique tel que le benzène. Certes, les éléments de symétrie de la maille orthorhombique imposent que les axes principaux des deux tenseurs soient colinéaires, mais aucune relation de la physique n'impose, pour le moment, leur proportionnalité.

On peut intuitivement admettre que l'hypothèse de proportionnalité des tenseurs de dilatabilité thermique et de compressibilité isotherme puisse être une relation générale, quelle que soit la symétrie du cristal concerné. En effet, il n'est pas aberrant de penser que la direction dans le cristal qui présente le coefficient de dilatation linéaire le plus fort puisse aussi être celle qui présente la compressibilité la plus élevée et réciproquement. Malheureusement, il nous semble impossible pour le moment de démontrer théoriquement qu'il doit en être ainsi. Par contre, nous avons imaginé une expérience cruciale qui démontrera, sans ambiguité, si elle est réalisable, le bien fondé de cette hypothèse. Le matériel nécessaire à la réalisation de cette expérience est en cours de réalisation, mais nous en décrirons ici le principe.



Déformation thermique d'une sphère de calcite (nettement exagérée) $\beta = 64,7°$.

Soit une sphère parfaite taillée dans un matériau monocristallin anisotrope (en particulier du point de vue de la dilatation thermique). Nous avons choisi la calcite, de symétrie trigonale, dont les coefficients de dilatation linéaire principaux sont, à 40°C, $\alpha_1 = \alpha_2 = -5,6.10^{-6}(°C)^{-1}$ et $\alpha_3 = 25.10^{-6}(°C)^{-1}$. La figure ci-dessus montre la déformation d'une telle sphère soumise à une élévation de température $\Delta T^{(42)}$. Si, maintenant, on soumet cette sphère légèrement déformée à une pression totalement hydrostatique (gazeuse, par exemple), elle doit reprendre, pour une pression extérieure P déterminée, sa forme sphérique pour que notre proposition soit démontrée. Les mesures de sphéricité et de déformations seront effectuées par une méthode interférométrique classique (anneaux de Newton). Nous mettrons en oeuvre cette expérience dès que le matériel nécessaire sera à notre disposition.

Il nous a semblé important, avant tout, de montrer que l'introduction de cette nouvelle relation entre les tenseurs de dilatabilité thermique et de compressibilité isotherme n'est pas en contradiction avec ce que l'on connait à propos des lois de l'élasticité concernant un solide anisotrope.

4) Compatibilité de l'hypothèse $[\alpha] \propto [\beta]$ avec la thermodynamique

Dans ce paragraphe, nous montrerons que la conclusion expérimentale $[\alpha] \propto [\beta]$ n'est pas en contradiction avec ce que l'on sait par ailleurs sur la thermodynamique des cristaux et sur la théorie de l'élasticité.

Nous nous placerons dans le cadre de la loi de Hooke. Cette loi établit que, pour des déformations suffisamment petites, la déformation est proportionnelle à la contrainte; les composantes de la déformation sont alors des fonctions linéaires des composantes de la contrainte. De plus, le solide est en équilibre statique (il n'est pas soumis à l'influence de couples et la rotation généralisée est nulle).

Pour simplifier l'écriture, nous adopterons la notation d'Einstein[x], puis nous poserons le volume V égal à l'unité.

Soit σ_{ij} le tenseur des contraintes et $\varepsilon_{k\ell}$ le tenseur des déformations; on peut écrire :

$$(1) \qquad \sigma_{ij} = C^{T}_{ijk\ell} \varepsilon_{k\ell} \qquad (i, j, k, \ell = 1, 2, 3,)$$

où les $C^{T}_{ijk\ell}$ sont les coefficients ou constantes d'élasticité. Le second membre représente en fait la sommation sur les $k\ell$ (voir note page suivante). Le tenseur d'élasticité étant du quatrième ordre, le nombre total des coefficients $C^{T}_{ijk\ell}$ est de 81. On montre aisément que la symétrie du cristal introduit des relations entre ces coefficients, de telle sorte que le nombre de coefficients indépendants est déterminé par cette symétrie. Par exemple, il est de 21 pour chacune des deux classes tricliniques, de 13 pour un cristal monoclinique et de 3 pour le système cubique.

---

x - Voir note page suivante

* - Note

En général, si une propriété T relie deux vecteurs $P=\left[P_1, P_2, P_3\right]$ et $Q=\left[Q_1, Q_2, Q_3\right]$ de la façon suivante :

(A)
$$P_1 = T_{11}Q_1 + T_{12}Q_2 + T_{13}Q_3$$
$$P_2 = T_{21}Q_1 + T_{22}Q_2 + T_{23}Q_3$$
$$P_3 = T_{31}Q_1 + T_{32}Q_2 + T_{33}Q_3$$

les coefficients constants T_{11}, T_{12}, ... forment un tenseur du second ordre

$$\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix}$$

Les équations A peuvent s'écrire sous la forme abrégée :

(B)
$$P_i = \sum_{j=1}^{3} T_{ij}Q_j \qquad \text{avec } i = 1, 2, 3$$

D'après la convention d'Einstein, nous supprimerons le signe $\sum$

(C)
$$P_i = T_{ij}Q_j \qquad (i, j = 1, 2, 3)$$

"Quand un indice apparaît deux fois dansle même terme, la sommation par rapport à cet indice doit être automatiquement comprise". L'indice en question (j dans l'équation C) s'appelle indice muet, i est l'indice libre.

Afin que la relation déduite des expériences sur le benzène, $[\alpha] \propto [\beta_T]$, soit compatible avec les lois de l'élasticité, il nous faut démontrer qu'elle n'introduit aucune relation supplémentaire entre les éléments du tenseur d'élasticité de façon à ne pas abaisser le nombre de coefficients indépendants.

Soit :

$$C^T_{ijk\ell} = (s^T_{ijk\ell})^{-1}$$

où les $s^T_{ijk\ell}$ sont les coefficients du tenseur d'élasticité ou modules d'élasticité isothermes

(1 bis) $$\varepsilon_{ij} = s^T_{ijk\ell} \cdot \sigma_{k\ell} \qquad (i, j, k, \ell = 1, 2, 3)$$

Dans le cas d'une pression hydrostatique, on peut écrire :

$$\sigma_{k\ell} = - P\delta_{k\ell}$$

où $\delta_{k\ell}$ est le symbole de Kronekker.

Les déformations résultantes s'écrivent alors :

(2) $$\varepsilon_{ij} = - P\, s^T_{ijkk}$$

Les termes $\left(-\frac{\varepsilon_{ij}}{P}\right)$ sont les éléments β^T_{ij} du tenseur de compressibilité isotherme soit :

(3) $$\beta^T_{ij} = s^T_{ijkk}$$

Ce tenseur est un tenseur symétrique du second ordre, en effet :

$$s^{T}_{ijkk} = s^{T}_{jikk}$$

donc :

$$\beta^{T}_{ij} = \beta^{T}_{ji}$$

Or, on sait que les propriétés thermiques et mécaniques peuvent être reliées entre elles, dans un cristal en équilibre avec le milieu extérieur, c'est-à-dire que l'on peut les décrire par référence à des transformations thermodynamiquement réversibles. Dans ces conditions, si on choisit comme variables indépendantes les contraintes $\sigma_{k\ell}$ et la température T (soit 10 variables en tout), on peut écrire pour une telle transformation :

$$d\varepsilon_{ij} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{k\ell}}\right)_T d\sigma_{k\ell} + \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T}\right)_\sigma dT \qquad (4)$$

expression dans laquelle :

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{k\ell}}\right)_T = s^{T}_{ijk\ell} \qquad (5)$$

représente par définition les modules d'élasticité isothermes (relation 1 bis), alors que $\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T}\right)_\sigma$ représente les coefficients du tenseur de dilatabilité thermique, soit :

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T}\right)_\sigma = \alpha_{ij} \qquad (6)$$

Si on applique simultanément une contrainte thermique (due à une variation dT de la température) et une pression hydrostatique, nous aurons :

$$d\varepsilon_{ij} = - s^{T}_{ijkk}\, dP + \alpha_{ij}\, dT$$

Soit, en utilisant l'équation (3) :

$$(7) \qquad d\varepsilon_{ij} = - \beta^{T}_{ij} dP + \alpha_{ij} dT$$

On peut alors définir une transformation isochore par :

$$(8) \qquad \sum_{i} d\varepsilon_{ii} = 0$$

ce qui, à priori, n'implique évidemment pas :

$$(9) \qquad d\varepsilon_{ij} = 0$$

En d'autres termes, une transformation isochore n'entraîne pas en général que les déformations soient nulles sauf dans le cas particulier des cristaux appartenant à la classe cubique. En effet, la relation (8) définit une transformation simplement isochore, alors que si la relation (9) était vérifiée, nous aurions une transformation isochore à configuration constante. En d'autres termes, la relation (9) ne sera vérifiée que si les tenseurs de dilatabilité thermique et de compressibilité isotherme sont proportionnels, soit :

$$(10) \qquad \alpha_{ij} = \beta^{T}_{ij} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V} = s^{T}_{ijkk} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V}$$

La relation (10) exprime en fait l'idée suivante :

Si on maintient un cristal, initialement sans contraintes, à volume constant tout en le chauffant, il se développera, sur les faces du cristal, un ensemble de contraintes hydrostatiques appelé généralement pression thermique[x].

---

x - Un test de l'hypothèse $d\varepsilon_{ij} = 0$ serait évidemment de réaliser cette expérience, simple dans son principe, mais d'une réalisation très délicate.

Il est donc nécessaire que, lors du calcul de la pression thermique, la relation (10) soit vérifiée sans introduire de relations supplémentaires entre les coefficients du tenseur d'élasticité, car, comme nous l'avons déjà vu, le nombre de coefficients indépendants est déterminé par la symétrie du cristal. On montre aisément, en considérant l'énergie libre de Helmholtz[42], que les coefficients du tenseur pression thermique f_{ij} sont donnés par :

$$f_{ij} = -\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial T}\right)_{\varepsilon} = \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_{ij}}\right)_{T} \tag{11}$$

On peut écrire :

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_{ij}}\right)_{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{k\ell}}\right)_{T} \left(\frac{\partial \sigma_{k\ell}}{\partial \varepsilon_{ij}}\right)_{T} \tag{12}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{k\ell}}\right)_{T} = \alpha_{k\ell} \qquad \text{(relation de Maxwell)} \tag{13}$$

En remplaçant dans (12), les deux facteurs du produit par leurs expressions tirées de (5) et (13), on obtient :

$$f_{ij} = \frac{\alpha_{k\ell}}{s^{T}_{ijk\ell}}$$

Avec :
$$\left(s^{T}_{ijk\ell}\right)^{-1} = C^{T}_{ijk\ell}$$

on obtient :
$$f_{ij} = \alpha_{k\ell}\ C^{T}_{ijk\ell}$$

En remplaçant $\alpha_{k\ell}$ par son expression en termes des modules d'élasticité (relation 10), il vient :

$$(15) \qquad f_{ij} = C^{T}_{ijk\ell} \; s^{T}_{k\ell mm} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

En notation matricielle, on peut écrire :

$$\| \varepsilon \| = \| S \| \| \sigma \|$$

et :

$$\| \sigma \| = \| C \| \| \varepsilon \| = \| S \|^{-1} \| \varepsilon \|$$

Soit :

$$\| C \| \| S \| = \| S \| \| C \| = \| I \|$$

$\| I \|$ étant la matrice unité.

L'expression du produit des deux matrices donne pour le terme général de la matrice produit :

$$s^{T}_{ijk\ell} \; C^{T}_{k\ell mn} = \delta_{im} \delta_{jn}$$

où δ_{im} et δ_{jn} sont les symboles de Kronekker.

Dans le cas qui nous intéresse, m = n, et l'on a :

$$s^{T}_{ijk\ell} \; C^{T}_{k\ell mm} = \delta_{im} \delta_{jm} = \delta_{ij}$$

Donc, en portant ce résultat dans (14), on obtient :

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \delta_{ij}$$

ce qui démontre que l'ensemble des f_{ij} forme bien un tenseur hydrostatique dont la grandeur scalaire est $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.

C. Q. F. D.

DEUXIEME PARTIE

LA PRESSION INTERNE DANS LES SOLIDES

CHAPITRE III

DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE

A) PRESSION THERMIQUE, PRESSION INTERNE ET ENERGIE LIBRE DE HELMHOLTZ

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'hypothèse expérimentale $[\alpha] \propto [\beta_T]$ était compatible avec les lois de l'élasticité et que, dans ce cas, le tenseur "pression thermique" f_{ij} serait un tenseur hydrostatique.

Cette "pression thermique" est évidemment reliée à la dilatabilité du solide car , dans le cas d'un solide cubique, où f_{ij} est par définition un tenseur hydrostatique, on peut écrire :

$$(1) \qquad f_{ij} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta_T}$$

Par ailleurs, nous considèrerons , à l'instar de Swenson[45][46], que l'énergie libre de Helmholtz peut se mettre sous la forme :

$$(2) \qquad F(V, T) = F_o(V) + F^*(V, T)$$

où $F_o(V)$ est l'énergie cohésive du cristal, les molécules étant supposées figées dans leurs positions d'équilibre.

En différenciant, par rapport au volume, on trouve :

$$(2 \text{ bis}) \qquad \left(\frac{\partial F(V, T)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F_o(V)}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial F^*(V, T)}{\partial V}\right)_T$$

avec :

$$(3) \qquad \left(\frac{\partial F(V, T)}{\partial V}\right)_T = - P$$

où P est la pression extérieure.

En posant :

$$\left(\frac{\partial F_o(V)}{\partial V}\right)_T = - \pi_s \qquad (4)$$

et :

$$\left(\frac{\partial F^*(V, T)}{\partial V}\right)_T = - \pi_d \qquad (5)$$

On obtient :

$$P = \pi_s + \pi_d \qquad (6)$$

où π_s et π_d, ayant les dimensions d'une pression, sont respectivement la pression interne statique ne dépendant que du volume et la pression interne dynamique liée à l'agitation thermique. La relation (6) décrit simplement la condition d'équilibre d'un solide soumis à une pression extérieure P contrebalancée par les pressions internes π_s et π_d.

En dérivant la relation (3) par rapport à la température, on obtient :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V\, \partial T}\right)_{T, V} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (7)$$

Par ailleurs, la relation (2) conduit à :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V\, \partial T}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial^2 F_o}{\partial V\, \partial T}\right)_{T, V} + \left(\frac{\partial^2 F^*}{\partial V\, \partial T}\right)_{T, V} \qquad (8)$$

$F_o(V)$ ne dépendant que du volume, le premier terme du second membre est nul. D'où, en tenant compte de (7) :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 F^*}{\partial V \partial T}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Soit :

$$\left(\frac{\partial^2 F^*}{\partial V \partial T}\right)_{T,V} = -\frac{\alpha}{\beta_T}$$

Mais, d'après la relation (5), on a :

$$\left(\frac{\partial^2 F^*}{\partial V \partial T}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \pi_d}{\partial T}\right)_V$$

et, en utilisant la relation (1) :

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial \pi_d}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta_T}$$

La "pression thermique" f_{ij} est la dérivée par rapport à la température de la pression interne dynamique π_d. Pour simplifier les notations, posons $\pi_d = \pi$; seule la pression dynamique π fera l'objet de notre étude, car elle seule, étant donné sa dépendance en fonction de la température[x] pourra contribuer à la dilatation thermique des solides. Nous appelerons dorénavant π la pression interne.

Nous pouvons en conclure que, dans le benzène, l'accroissement de pression interne à volume constant, $\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_V$, est hydrostatique dans le domaine où les isochores sont aussi des isospectres.

---

x - D'après cette définition, il est parfaitement évident que π varie en T^4 aux très basses températures comme $F^{(67)}$. En effet, α varie comme C_p, i.e en T^3, alors que β_T a une valeur finie à 0 K.

D'autre part, en comparant les relations obtenues précédemment, soit :

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad \text{dans le cas général}$$

et :

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_V.$$

on en conclut que :

$$P = \pi + cst$$

c'est-à-dire que, le long d'une isochore, la pression extérieure est égale à la pression interne à une constante près. En comparant avec la relation (6), on remarque que la constante n'est autre que la pression statique π_s. Le long de l'isochore particulière passant par le point P=0 et T=0 (isochore correspondant au volume du zéro absolu), la pression statique π_s est identiquement nulle. En effet, π_s, ne dépendant que du volume, est invariante le long de l'isochore en question; on peut donc calculer sa valeur au point P=0 et T=0. En ce point π, la pression dynamique est nulle, donc la pression π_s est nulle.

On en conclut que, le long de l'isochore du zéro absolu, la pression extérieure est égale à la pression interne dynamique

$$P = \pi$$

1) Cas des solides parfaits et entièrement harmoniques

Considérons l'énergie libre d'un solide cristallin harmonique (nous définirons un solide harmonique comme étant un solide où les forces interparticulaires obéissent à la loi de Hooke; les potentiels sont alors des fonctions quadratiques des déplacements particulaires et les modes de vibration sont des modes normaux) :

$$F(V, T) = \varepsilon_o(V) - KT \text{ Ln } Z$$

où Z est la fonction de partition et ε_o l'énergie libre statique, les particules constituant le solide étant supposées figées dans leurs positions d'équilibre.

La fonction de partition Z est la somme de tous les facteurs de Boltzmann correspondant aux différents niveaux d'énergie du système (on négligera les degrés de liberté électroniques). D'où :

$$Z = \sum_i e^{-\varepsilon_i/KT}$$

Si on considère le solide comme un ensemble d'oscillateurs indépendants, la fonction de partition s'écrit pour un oscillateur :

$$Z_i = e^{-1/2 \frac{\hbar \omega_i}{KT}} \sum_{s=o}^{\infty} e^{-\frac{s \hbar \omega_i}{KT}}$$

soit :

$$Z_i = \frac{\exp\left[-1,2\frac{\hbar \omega_i}{KT}\right]}{1 - \exp\left[-\frac{\hbar \omega_i}{KT}\right]}$$

et :

$$F_i = 1/2\, \hbar \omega_i + KT \text{ Ln } \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{KT}\right)\right]$$

Pour l'ensemble du solide, on obtient :

$$F(V,T) = \varepsilon_o(V) + \frac{1}{2}\sum_i \hbar\omega_i + KT\sum_i \mathrm{Ln}\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{KT}\right)\right]$$

Si le solide est harmonique, les ω_i ne sont fonction ni du volume, ni de la température, et, grâce à la relation (1), nous pouvons écrire :

$$F_o(V) = \varepsilon_o(V)$$

$$F^*(V,T) = F^*(T) = KT\sum_i \mathrm{Ln}\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{KT}\right)\right]$$

et :

$$\frac{1}{2}\sum_i \hbar\omega_i = \mathrm{cst}$$

La pression interne dynamique est alors identiquement nulle :

$$\pi = \left(\frac{\partial F^*(T)}{\partial V}\right)_T \equiv 0$$

Le modèle est évidemment irréaliste car les fréquences ω_i sont en réalité fonction du volume et de la température.

2) Cas des solides anharmoniques

Une méthode phénoménologique d'approche est celle proposée par Mie[43] et développée par Grueïsen[44]. Cet auteur suppose que les fréquences des oscillateurs constituant le solide varient avec le volume du cristal suivant la relation :

$$(9) \qquad -\left(\frac{\partial \omega_i}{\partial V}\right)_T = \gamma_i \frac{\omega_i}{V}$$

L'énergie libre s'écrit alors :

$$F(V, T) = F_o(V) + F^*(V, T)$$

avec :

$$F_o(V) = \varepsilon_o(V) + \frac{1}{2} \sum_i \hbar\omega_i(V)$$

et :

$$F^*(V, T) = KT \sum_i \mathrm{Ln} \left[1 - \exp\left(- \frac{\hbar\omega_i(V)}{KT} \right) \right]$$

D'où :

$$(10) \qquad \pi = -\left(\frac{\partial F^*(V, T)}{\partial V} \right)_T = \sum_i \hbar \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial V} \right)_T \frac{\exp\left[- \frac{\hbar\omega_i(V)}{KT} \right]}{1 - \exp\left[- \frac{\hbar\omega_i(V)}{KT} \right]}$$

avec :

$$\frac{\exp\left[- \frac{\hbar\omega_i(V)}{KT} \right]}{1 - \exp\left[- \frac{\hbar\omega_i(V)}{KT} \right]} = \frac{1}{\exp\left[\frac{\hbar\omega_i(V)}{KT} \right] - 1} = \bar{n}_i$$

où les $\bar{n}_i$ sont les probabilités d'occupation des niveaux d'énergie $\hbar\omega_i(V)$ données par la statistique de Bose-Einstein.

En reportant dans la relation (9), on obtient :

$$\pi = \sum_i \frac{\hbar\omega_i(V)}{V} \gamma_i \bar{n}_i$$

la somme portant sur tous les niveaux quantiques accessibles. En effectuant la sommation sur tous les j phonons existant réellement dans le cristal, on obtient :

$$\pi = V^{-1} \sum_J \hbar\omega_j \gamma_j \qquad (11)$$

L'approximation de Grunelsen consiste à considérer les γ_j comme étant identiques pour tous les modes et constants[x], soit :

$$\gamma_j = \gamma_G = cst$$

où γ_G est le paramètre de Grunelsen.

On obtient :

$$\pi = \gamma_G V^{-1} \sum_j \hbar\omega_j$$

Ceci constitue l'approximation dite quasi-harmonique.

Le long d'une isochore à configuration constante, analogue à celle que nous avons déterminée dans le benzène ou à celles que l'on obtient dans les cristaux cubiques, les ω_j sont constants. La pression interne π qui dépend à priori de la température et du volume croît avec la température le long d'une telle isochore. Ceci n'est possible que si le nombre de phonons j augmente avec la température. Ceci implique que π, la pression interne dynamique, dépend du nombre de phonons existant dans le cristal. Cette remarque nous amènera à présenter au chapitre suivant une tentative de modèle qui décrit la pression interne en termes d'impulsion de phonons.

---

x - En fait, il s'agit là d'une approximation hardie, car l'expérience montre que les γ_G peuvent être très différents suivant le mode considéré, et qu'ils dépendent en fait des facteurs extérieurs température et pression (voir par exemple le cas du benzène au chapitre II).

B) LA PRESSION INTERNE ET LA DILATATION THERMIQUE DES CRISTAUX

Nous avons montré au paragraphe (A), chapitre III, que la pression interne était liée au coefficient de dilatabilité thermique par la relation :

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta_T} \qquad (12 \text{ bis})$$

Dans ce paragraphe, nous montrerons que si on attribue toute la dilatation thermique du solide à la pression interne π, nous retrouverons l'expression (12 bis), ce qui nous amènera à conclure que la pression interne π peut être considérée comme étant seule responsable de la dilatation thermique.

Considérons un solide cubique à pression extérieure nulle. Nous adopterons deux hypothèses :

1) La dilatation thermique est entièrement due à l'effet de la pression interne π.

2) En vertu du principe de microréversibilité, la compressibilité isotherme β_T, pour une microcompression du cristal, est la même que pour une microdétente.

Soit V_o le volume du cristal à T = 0 et P = 0, et V son volume à T et P = 0, les lois classiques de la dilatation thermique nous permettent d'écrire :

$$V = V_o \, e^{\int_o^T \alpha(P,T)dT} \qquad (13)$$

Nos deux hypothèses précédentes permettent d'exprimer le volume à la température T en fonction du volume V_o et de la pression interne sous la forme :

$$V = V_o \; e^{\int_o^{\pi} \beta_T(P, T)\, d\pi} \qquad (13 \text{ bis})$$

En égalant les deux expressions (13) et (13 bis), on trouve :

$$\int_o^T \alpha(T, P) dT = \int_o^{\pi} \beta_T(T, P)\, d\pi \qquad (14)$$

Cette égalité étant vraie pour toute température, on peut écrire :

$$\int_o^{T+dT} \alpha(T, P) dT = \int_o^{\pi+d\pi} \beta_T(T, P) d\pi \qquad (15)$$

et, en effectuant la soustraction (15) -(14), on obtient :

$$\int_T^{T+dT} \alpha(T, P)\, dT = \int_{\pi}^{\pi+d\pi} \beta_T(T, P) d\pi \qquad (16)$$

Pour un intervalle infinitésimal, l'intégrale est égale à la valeur moyenne de la fonction multipliée par la différence des bornes, soit :

$$\alpha(T, P) dT = \beta_T(T, P) d\pi$$

ou :

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_{P=cst} = \frac{\alpha(T, P)}{\beta_T(T, P)} \qquad \text{à } P = cst \qquad (17)$$

On trouve exactement la relation obtenue précédemment. Il s'ensuit que la dilatation thermique des solides peut être entièrement attribuée à une pression interne (en cela, nous rejoignons Brillouin[59]).

La pression interne π étant à priori une fonction de la température et de la pression extérieure, nous poserons par hypothèse (qui sera justifiée a posteriori par ses conséquences expérimentales) que π ne dépend pas, au premier ordre, de la pression extérieure.

Soit :

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial P}\right)_T = 0 \qquad (18)$$

Les deux dérivées partielles (17) et (18) définissent complètement la variable interne π comme étant une fonction bi-univoque de la température, telle que :

$$\pi(T) = \int_o^T \frac{\alpha(T, P)}{\beta_T(T, P)}\, dT \qquad (19)$$

Ceci définit la pression interne comme étant égale à la pression extérieure qu'il serait nécessaire d'appliquer au solide se trouvant initialement à $P = 0$ et à la température T pour ramener son volume à celui du zéro absolu.

Il s'ensuit que le long de l'isochore passant par le zéro absolu, la pression interne est identiquement égale à la pression extérieure comme nous l'avons montré au paragraphe (A). Ce qui justifie l'hypothèse que la pression interne π ne dépend pas, au premier ordre, de la pression extérieure.

C) CONSEQUENCES DE LA DEFINITION THERMODYNAMIQUE DE π

LES ISOCHORES

En partant de la définition du parag. précédent, on peut obtenir quelques propriétés particulières des isochores de l'état solide cristallin (la démonstration n'est rigoureusement exacte que dans les solides de symétrie cubique).

D'après notre hypothèse selon laquelle la pression interne est indépendante de la pression externe, on peut écrire :

$$\pi(T, P) = \pi(T, P + dP)$$

soit, en remplaçant π par sa valeur :

$$\int_0^T \frac{\alpha}{\beta_T} dT = \int_0^T \frac{\alpha + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T dP}{\beta_T + \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial P}\right)_T dP} dT$$

Etant donné que cette égalité est valable sur tout le domaine de température considéré, elle l'est aussi de 0 à T + dT.

Il vient :

$$\int_0^{T+dT} \frac{\alpha}{\beta_T} dT = \int_0^{T+dT} \frac{\alpha + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T dP}{\beta_T + \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial P}\right)_T dP} dT$$

Par soustraction, il vient :

$$\int_T^{T+dT} \frac{\alpha}{\beta_T}\, dT = \int_T^{T+dT} \frac{\alpha + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T dP}{\beta_T + \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial P}\right)_T dP}\, dT$$

Le domaine d'intégration étant infinitésimal, on a comme précédemment:

$$(20) \qquad \frac{\alpha}{\beta_T}\, dT = \frac{\alpha + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T dP}{\beta_T + \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial P}\right)_T dP}\, dT$$

Les propriétés des rapports nous permettent d'écrire :

$$\frac{\alpha}{\beta_T} = \frac{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial \beta_T}{\partial P}\right)_T}$$

On démontre facilement* que :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_P = 0$$

d'où, en substituant :

$$\frac{\alpha}{\beta_T} = - \frac{\left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \beta_T}{\partial P}\right)_T}$$

---

* - En effet :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

d'où :

(A) $$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = - \frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P}\right)_{T,P}$$

(Voir page suivante)

c'est-à-dire :

$$\frac{\alpha}{\beta_T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)\beta_T$$

Par ailleurs, on sait que :

$$\frac{\alpha}{\beta_T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

On obtient donc, en définitive :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)\beta_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Cette égalité n'est évidemment possible que si l'on a :

$$\beta_T = f(V) \qquad (21)$$

Cette relation nous indique que la compressibilité isotherme n'est fonction que du volume, c'est-à-dire qu'elle est invariante le long d'une isochore. La discussion de ce résultat est importante et nous y consacrerons un paragraphe spécial. Signalons toutefois, que ce résultat semble confirmé expérimentalement [45, 46].

(suite page précédente)

et :

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

d'où :

$$(B) \qquad \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}\right)_{P,T}$$

En addtionnant (A) et (B), on trouve :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_P \equiv 0$$

Revenons à l'équation (20), soit :

$$\frac{\alpha}{\beta_T} = \frac{\alpha + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T dP}{\beta_T + \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial P}\right)_T dP}$$

Nous savons que :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta_T}$$

représente en fait la pente d'une isochore dans le diagramme pression-température, si bien que l'expression précédente nous enseigne que, dans le cadre de nos hypothèses, les différentes courbes isochores sont parallèles entre elles, ou, plus précisément, qu'elles se déduisent les unes des autres par une translation le long de l'axe des pressions.

Ce résultats est d'une importance capitale en ce qui concerne nos résultats expérimentaux précédemment obtenus dans le cas du benzène. En effet, nous avons vu que les différentes courbes "isospectres" sont parallèles entre elles dans le domaine où elles existent. Le résultat précédent confirme donc notre hypothèse suivant laquelle ces "isospectres" sont en fait des isochores du benzène solide.

Les équations que nous venons d'écrire ne sont, nous l'avons dit, valables que pour des solides cubiques. Cependant, le benzène, bien que de structure orthorhombique, semble, dans la gamme de pression et de température où nous l'avons étudié, se conformer à une équation d'état valable pour les cristaux cubiques : ceci est sans doute lié au fait que l'accroissement de la pression interne dans le domaine considéré est un tenseur hydrostatique.

D) LA PRESSION INTERNE DE RADIATION : Equivalence des formules de Mie-Grunei'sen et de Brillouin

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré qu'il était possible d'attribuer l'ensemble de la dilatation thermique des cristaux à l'existence, au sein du solide, d'une pression interne π dépendant à priori de la température et de la pression. Nous avons, en première approximation, supposé que cette pression interne π est indépendante de la pression extérieure. L'origine physique de cette pression interne a été discutée en détail d'une façon élégante par L. Brillouin dans plusieurs publications et résumée dans un livre "Les tenseurs en mécanique et en élasticité"[59].

L. Brillouin identifie la pression interne à une pression de radiation exercée sur la surface interne du cristal par les ondes élastiques se propageant dans le solide. Le calcul a été effectué dans l'approximation d'un milieu isotrope, les parois du cristal étant fixées. L'auteur trouve, pour la pression de radiation π_m créée par les ondes d'une polarisation m donnée, l'expression :

$$\pi_m V = \left(\frac{1}{3} - \frac{\partial W_m}{\partial V} \frac{V}{W_m} \right) E_{osc} \qquad (22)$$

où V est le volume du cristal, W_m la vitesse de propagation des ondes considérées et E_{osc} leur énergie d'oscillation. Il est clair que cette relation tient compte du fait que les ondes élastiques (ou phonons) ne sont pas indépendantes du récipient dans lequel elles se propagent (le cristal) et que leur vitesse de groupe dépend des propriétés statiques du solide.

A l'inverse, si la radiation était parfaitement indépendante du volume formé par les parois sur lesquelles s'exerce la pression de ra-

diation, on trouverait une relation du type :

$$P_r.V = \frac{1}{3} E_{osc}$$

comme par exemple dans le cas de la pression d'un gaz de photons. La relation (22) de Brillouin semble différente de l'expression de la pression interne calculée dans l'approximation quasi-harmonique, en dérivant l'énergie libre de Helmholtz par rapport au volume (même chapitre, paragraphe A, 2), soit :

$$\pi V = \gamma_G \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_j = \gamma_G E_d \qquad (23)$$

où E_d est l'énergie interne vibrationnelle du cristal.

En fait, cette différence n'est qu'apparente, comme nous allons le montrer dans ce qui suit.

Aux basses températures, dans l'approximation du continuum de Debye, la vitesse de groupe des ondes élastiques peut s'écrire :

$$W_m = \frac{\partial \omega_m}{\partial \vec{k}} \simeq \frac{\omega_m}{\vec{k}}$$

où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde et ω_m la pulsation des ondes de polarisation m. D'où :

$$\frac{V}{W_m} \frac{\partial W_m}{\partial V} = \frac{V}{\omega_m} \frac{\partial \omega_m}{\partial V} - \frac{V}{\vec{k}} \frac{\partial \vec{k}}{\partial V} \qquad (24)$$

Le second terme du deuxième membre peut être évalué à partir de la relation entre l'espace direct et l'espace réciproque (espace des $\vec{k}$). En effet :

$$VV^* = (2\pi)^3$$

où V^* est le volume dans l'espace réciproque. Or :

$$V^* = \vec{k}^3$$

et :

$$\frac{\partial V^*}{V^*} = 3 \frac{\partial \vec{k}}{\vec{k}} = - \frac{\partial V}{V}$$

$$\frac{V}{\vec{k}} \frac{\partial \vec{k}}{\partial V} = - \frac{1}{3} \qquad (25)$$

De plus, en posant à l'instar de Gruneïsen [44] :

$$\frac{V}{\omega_m} \frac{\partial \omega_m}{\partial V} = - \gamma_m \qquad (26)$$

et en substituant (25) et (26) dans (24), on obtient :

$$\frac{V}{W_m} \frac{\partial W_m}{\partial V} = - \gamma_m + \frac{1}{3}$$

En portant ce résultat dans l'équation (22), on trouve :

$$\pi_m V = \left(\frac{1}{3} + \gamma_m - \frac{1}{3} \right) E_{osc}$$

soit :

$$\pi_m V = \gamma_m E_{osc} \qquad (27)$$

En comparant avec l'équation (23), on constate l'identité des deux expressions.

Nous pouvons en conclure, à l'instar de Brillouin, qu'il est toujours possible de décrire la dilatation thermique d'un cristal comme étant due exclusivement à une pression interne de radiation qui s'exerce uniquement sur les parois du cristal, ce qui justifie notre description thermodynamique et nous conduira à présenter une image phénoménolo-

gique de la dilatation des cristaux différente de celle de Debye communément admise (paragraphe H).

En fait, nous pensons que les concepts de dilatation de volume (modèle de Debye et théorie de Mie-Grunei'sen) et de dilatation liée à une pression de radiation sont en fait équivalents et que ces deux représentations apparemment différentes ne sont que la répercution de deux points de vue complémentaires concernant le même phénomène. Dans la suite de ce travail, nous nous appuierons surtout sur le second aspect, car comme nous le montrerons plus loin, il est plus facile d'expliquer les effets de la pression extérieure si on l'oppose à une pression interne.

E) LA COMPRESSIBILITE ISOTHERME D'UN SOLIDE CUBIQUE

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que l'hypothèse selon laquelle la pression interne π ne dépendait pas, au premier ordre, de la pression extérieure, nous conduisait à la conclusion que la compressibilité isotherme ne dépendait que du volume, c'est-à-dire qu'elle restait invariante le long d'une isochore.

Une confirmation expérimentale de ce résultat est obtenue à partir des travaux de C.A. Swenson et collaborateurs sur les gaz rares solidifiés[45, 46] et sur certains métaux alcalins[47, 48]. Ces auteurs montrent, aux erreurs expérimentales près, que la compressibilité isotherme de ces solides cubiques reste invariante à volume constant, tant que la pression extérieure n'est pas trop élevée. Un écart à ce comportement est observé pour des pressions de l'ordre de 20 Kbars.

Les résultats obtenus dans le paragraphe précédent permettent de décrire l'ensemble du réseau des courbes isochores d'un solide cubique, pourvu que l'on connaisse la variation du coefficient de dila-

tation volumique α et de la compressibilité isotherme β_T en fonction de la température à pression atmosphérique (≈ 0). En effet, la courbe $\pi = f(T)$ peut être alors facilement obtenue à partir de l'équation :

$$\pi = \int_0^T \left(\frac{\alpha}{\beta_T} \right)_{P=0} dT$$

Une telle courbe est représentée pour le krypton solide en trait plein sur la figure 30 (nous avons choisi le krypton car c'est l'un des rares composés cubiques pour lequel les grandeurs thermodynamiques nécessaires soient connues avec une bonne précision jusqu'aux très basses températures). Si on remplace l'ordonnée π par P (la pression extérieure) et si, de plus, on se souvient que le long de l'isochore correspondant au volume du zéro absolu, la pression extérieure P est identiquement égale à la pression interne π , on constate que la courbe ainsi représentée est en fait l'isochore du zéro absolu. Les autres isochores du solide peuvent alors être déduites de cette dernière par translation le long de l'axe des pressions (voir relation 20). Quelques isochores ainsi déduites sont représentées en traits pointillés sur la figure 30, dans le cas du krypton.

Dans un autre ordre d'idée, on peut remarquer que l'hypothèse $\beta_T = f(V)$ est identique à l'hypothèse $\phi = g(r)$ que nous avons utilisée dans la première partie de ce travail, selon laquelle les potentiels d'interaction entre les particules constituant le solide ne dépendent que des distances entre les particules en question (ceci est rigoureusement exact s'il n'y a pas de libration et rotation). En effet, dans un solide cubique atomique à potentiels centraux, la relation $\phi = g(r)$ peut s'écrire sous la forme :

$$\phi = g(V)$$

où V est le volume du cristal. D'autre part, à température constante, la fonction potentielle se réduit à l'énergie libre de Helmholtz et on

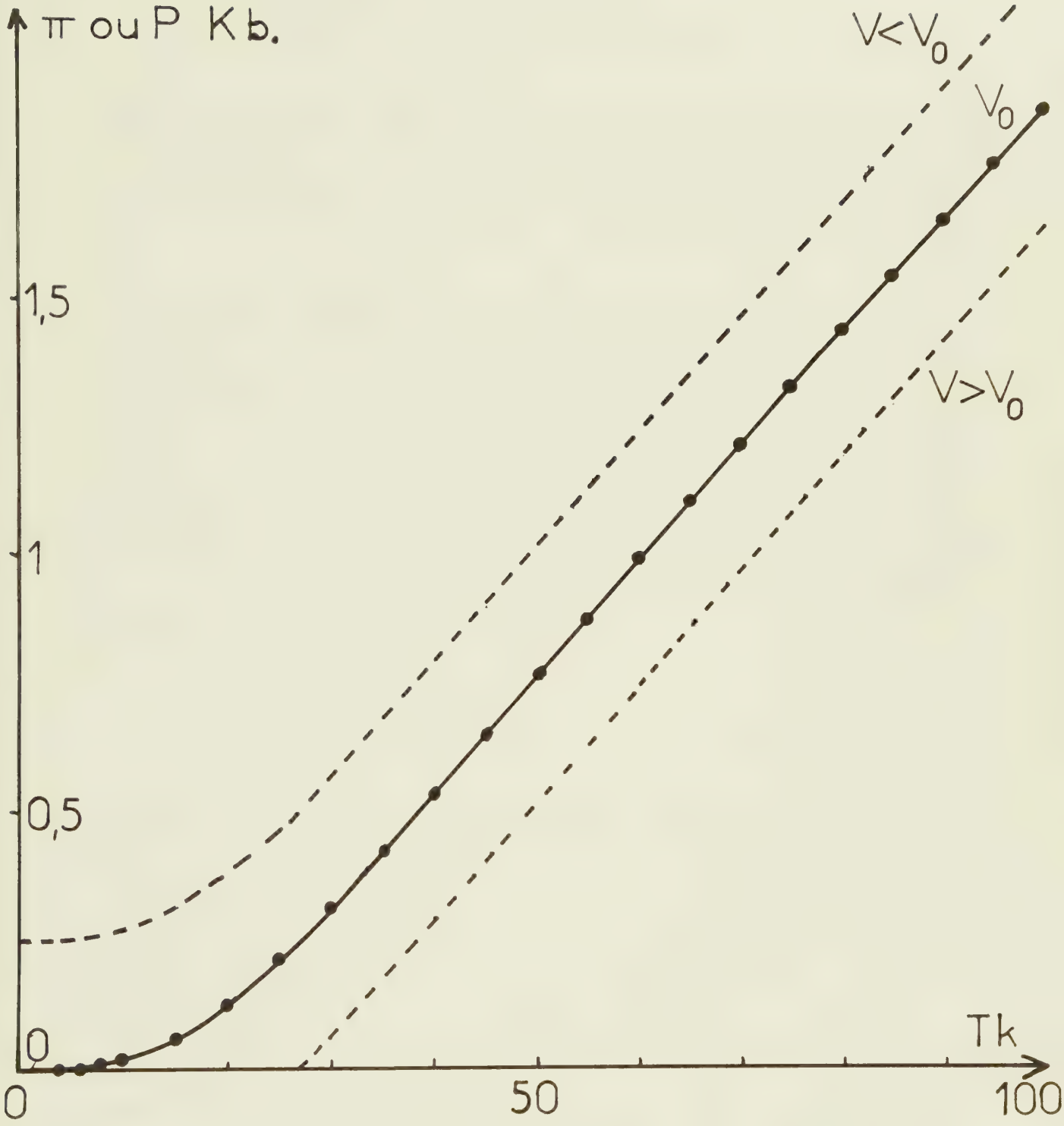


Figure 30

Variation de la pression interne π en fonction de la température dans le krypton solide (courbe en trait plein)
En remplaçant π par P en ordonnées, cette courbe représente l'isochore correspondant au volume du zéro absolu

peut écrire :

$$F = \phi = g(V)$$

Mais on sait, par ailleurs, que la compressibilité isotherme est reliée directement à la dérivée seconde de l'énergie libre de Helmholtz par rapport au volume à température constante[*] , ce qui demontre l'identité des deux hypothèses utilisées.

En fait, cette relation $\beta_T = f(V)$, que nous avons démontrée, au prix d'une hypothèse il est vrai, et que C.A. Swenson et collaborateurs ont vérifiée expérimentalement, peut apparaître comme étonnante. En effet, si on effectue une transformation isochore en partant du point O (P = 0 et T = 0)(figure p. 99) vers le point A (T, P), le volume du système ainsi que la compressibilité sont restés invariants. (parcours en pointillés sur la figure ci-après).

---

[*] - En effet :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = - P$$

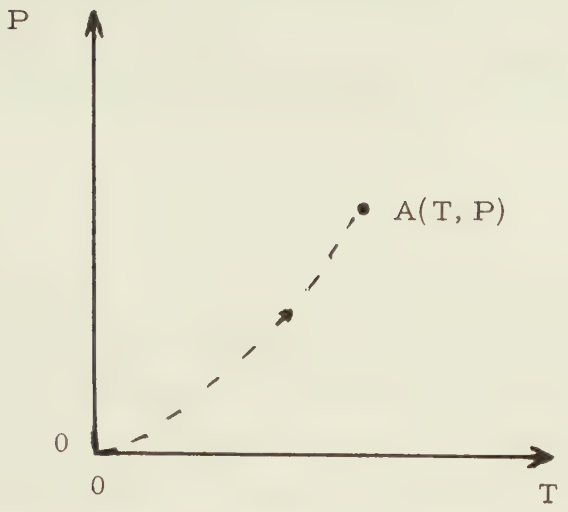
$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

Or, par définition de la compressibilité isotherme :

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\beta_T V}$$

d'où :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \frac{1}{\beta_T V}$$



L'accroissement d'énergie interne du solide lors de la transformation isochore précédente est égale à :

$$\Delta U = \int_{o}^{T} C_v \, dT$$

Si l'énergie potentielle du cristal ne dépend que du volume, ou plus généralement des distances interparticulaires, le long d'une isochore, cette dernière reste invariante. Donc l'accroissement d'énergie interne ΔU ne peut se trouver, dans le cristal, que sous forme d'énergie vibrationnelle. Nous concluons que la compressibilité isotherme ne dépend pas (au premier ordre) de l'état vibrationnel du solide. En d'autres termes, l'existence ou l'absence de phonons dans le solide ne contribueraient nullement aux propriétés d'élasticité du cristal (nous rappelons que toutes ces conclusions sont, pour le moment, valables uniquement dans le cas des solides cubiques).

F) CALCUL DE LA COMPRESSIBILITE ISOTHERME D'UN CRISTAL EN FONCTION DE LA PRESSION EXTERIEURE A TEMPERATURE CONSTANTE

Nous montrerons,dans ce paragraphe, que la définition thermodynamique de la variable pression interne π permet de calculer théoriquement la dépendance de la compressibilité isotherme d'un cristal cubique en fonction de la pression extérieure à température constante pourvu que l'on connaisse sa variation en fonction de la température à pression extérieure nulle (ou à la pression atmosphérique, ce qui revient pratiquement au même).

En effet, si, en partant d'un cristal de volume V_o et de compressibilité β_o^T se trouvant à P = 0 et T= 0, on élève la température à pression constante d'une manière monotone jusqu'à la température T, le volume est passé de V_o à V d'une façon continue (en l'absence de tout changement de phase), la compressibilité isotherme de β_o^T à β^T. Si maintenant, à partir de ce point (P=0, T, V, β_T), on élève la pression extérieure d'une façon isotherme de manière à ramener le volume au volume initial V_o (la pression nécessaire est, par définition, égale à π), la compressibilité isotherme devient alors β_o^T car, d'après nos hypothèses, elle ne dépend que du volume. Il est clair que,dans le processus isotherme, les volumes balayés au cours de la transformation étaient les mêmes que ceux atteints au cours de la transformation isobare à P = 0. Nous pouvons en conclure que les valeurs de la compressibilité isotherme β_T atteintes étaient les mêmes au cours des deux transformations précédemment décrites.

Cette remarque nous permet d'effectuer le calcul de la façon suivante :

Supposons connue la variation de la compressibilité isotherme en fonction de la température à pression extérieure nulle. Soit :

$$\beta_T = f(T)_{P=0}$$

Comme nous l'avons montré précédemment, la pression interne π est, dansle cadre de nos hypothèses, une fonction bi-univoque de la température ; on peut alors obtenir la fonction :

$$\beta_T = f(\pi)_{P=0}$$

La figure 31 montre l'allure de cette fonction dans le cas particulier du krypton. Les valeurs de la compressibilité isotherme du krypton en fonction de la température et celles du coefficient de dilatation volumique sont extraites respectivement des travaux de Tilford et Swenson[68] et de ceux de Losee et Simmons[52].

Notons, au passage, que cette méthode permet d'obtenir la pente de la courbe de variation de la compressibilité isotherme en fonction de la pression extérieure à l'origine des pressions et des températures, soit :

$$\left(\frac{\partial \beta_T}{\partial P}\right)_{\substack{T=0 \\ P=0}}$$

Dans le cas du krypton, nous avons :

$$\left(\frac{\partial \beta_T}{\partial P}\right)_{\substack{T=0 \\ P=0}} = -5,4.\ 10^{-4}\ \text{Pascal}^{-2}$$

Nous ne connaissons aucune autre méthode permettant d'accéder à cette grandeur.

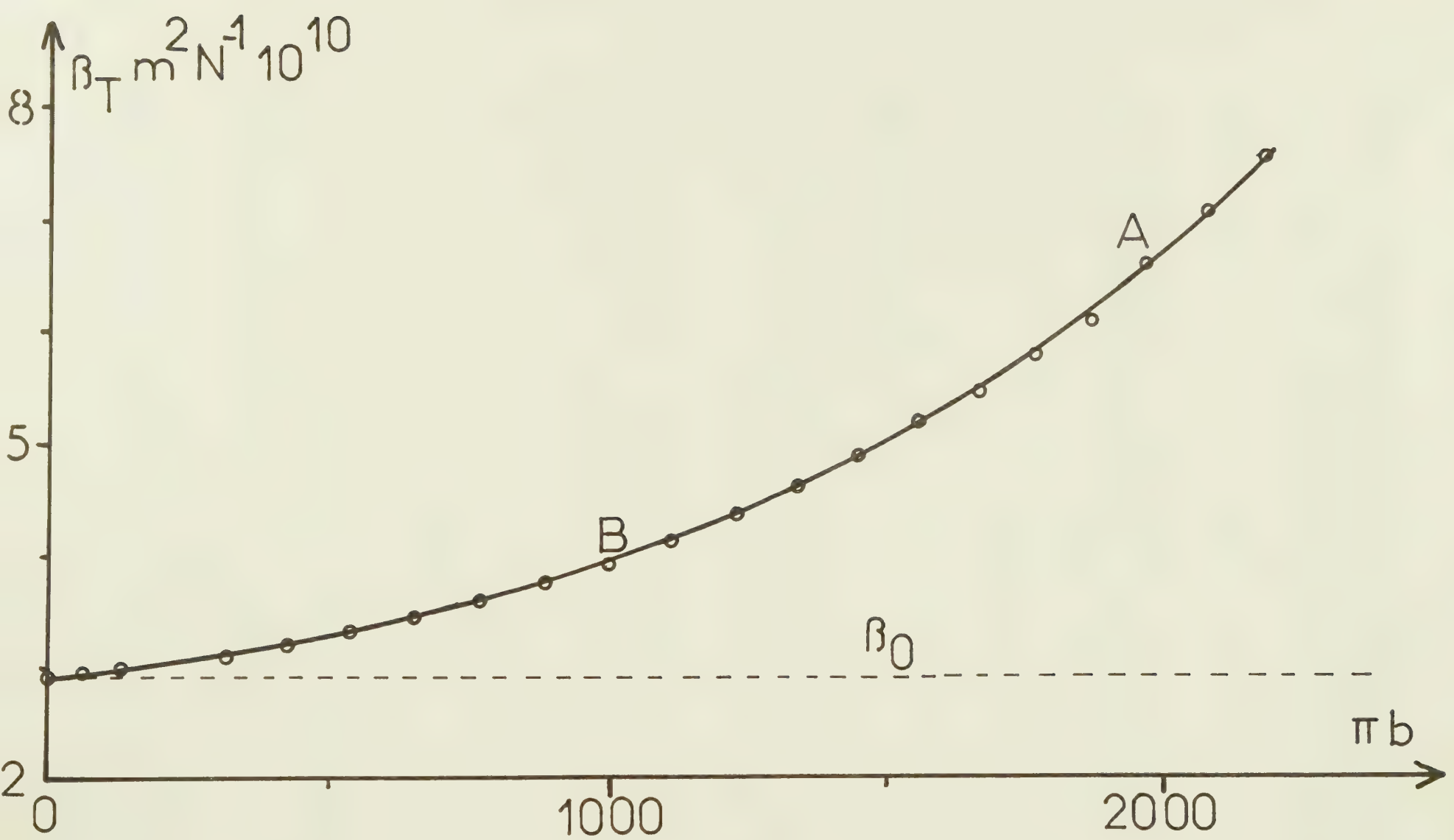


Figure 31

La compressibilité isotherme du krypton solide en fonction de la pression interne

Fixons notre attention sur deux points A et B, choisis arbitrairement sur la courbe $\beta_T = f(\pi)_{P=0}$ (figure 31). Pour passer du point A au point B (par une transformation isobare à P = 0), la pression interne a augmenté de π_A à π_B, alors que la compressibilité isotherme variait de β^T_A à β^T_B d'une façon continue en passant par toutes les valeurs intermédiaires β^T_i telles que :

$$\beta^T_A \leq \beta^T_i \leq \beta^T_B$$

Etant donné que, d'après nos hypothèses, β^T ne dépend que du volume, nous avons de même balayé au cours de la transformation précédente tous les volumes tels que :

$$V_A \leq V_i \leq V_B$$

où V_A et V_B sont respectivement les volumes du cristal aux points A et B.

A partir du volume V_B (point B), on revient maintenant au volume V_A (point A) d'une manière isotherme, c'est-à-dire en élevant la pression extérieure à partir de sa valeur initiale nulle. Soit P la pression nécessaire pour effectuer cette transformation (transformation qui ramène le volume de V_B en V_A en passant, évidemment, par toutes les valeurs intermédiaires du volume V_i comme dans la transformation isobare précédente). D'après notre définition de la pression interne, cette pression P vaut :

$$P = \pi_B - \pi_A$$

A température constante, π est invariant $\left[\text{d'après nos hypothèses } \left(\frac{\partial \pi}{\partial P}\right)_T = 0\right]$; il suffit donc de porter :

$$\beta_T = f(\pi - P)_T$$

pour obtenir la variation isotherme de β_T avec la pression extérieure.

Nous avons appliqué cette méthode au cas du krypton solide.

La figure 32 représente les courbes $\beta_T = f(P)_{T_i}$ à différentes températures obtenues graphiquement à partir de la courbe de la figure 31, par symétrie par rapport à un axe parallèle à l'axe des compressibilités et décalage d'origine.

On constate aisément sur la figure 32 que notre méthode ne permet pour le moment d'obtenir la variation de la compressibilité isotherme en fonction de la pression que pour des pressions inférieures ou égales à la pression interne qui règne dans le solide à la température considérée($P \leq \pi$). Si on se souvient que, pour $P = \pi$, le volume du cristal est égal à celui du solide au zéro absolu et à $P = 0$, on constate, sur la figure 32, que les extrémités de toutes les courbes représentées sont situées sur une droite horizontale, ce qui indique que la compressibilité isotherme est, comme nous l'avons supposé précédemment, invariante le long d'une isochore ; elle vaut, en particulier $2,9.10^{-10} m^2 N^{-1}$ le long de l'isochore correspondant au volume du zéro absolu.

Par ailleurs, les mesures expérimentales de la compressibilité isotherme des solides sont habituellement des mesures isothermes de volume en fonction de la pression extérieure. Les résultats expérimentaux sont communément représentés à l'aide d'une relation empirique de la forme (voir par exemple Bridgman[49])

$$\beta_T = \beta_T^o + AP + BP^2$$

où β_T^o est la compressibilité du cristal à $P = 0$ et à la température de l'expérience.

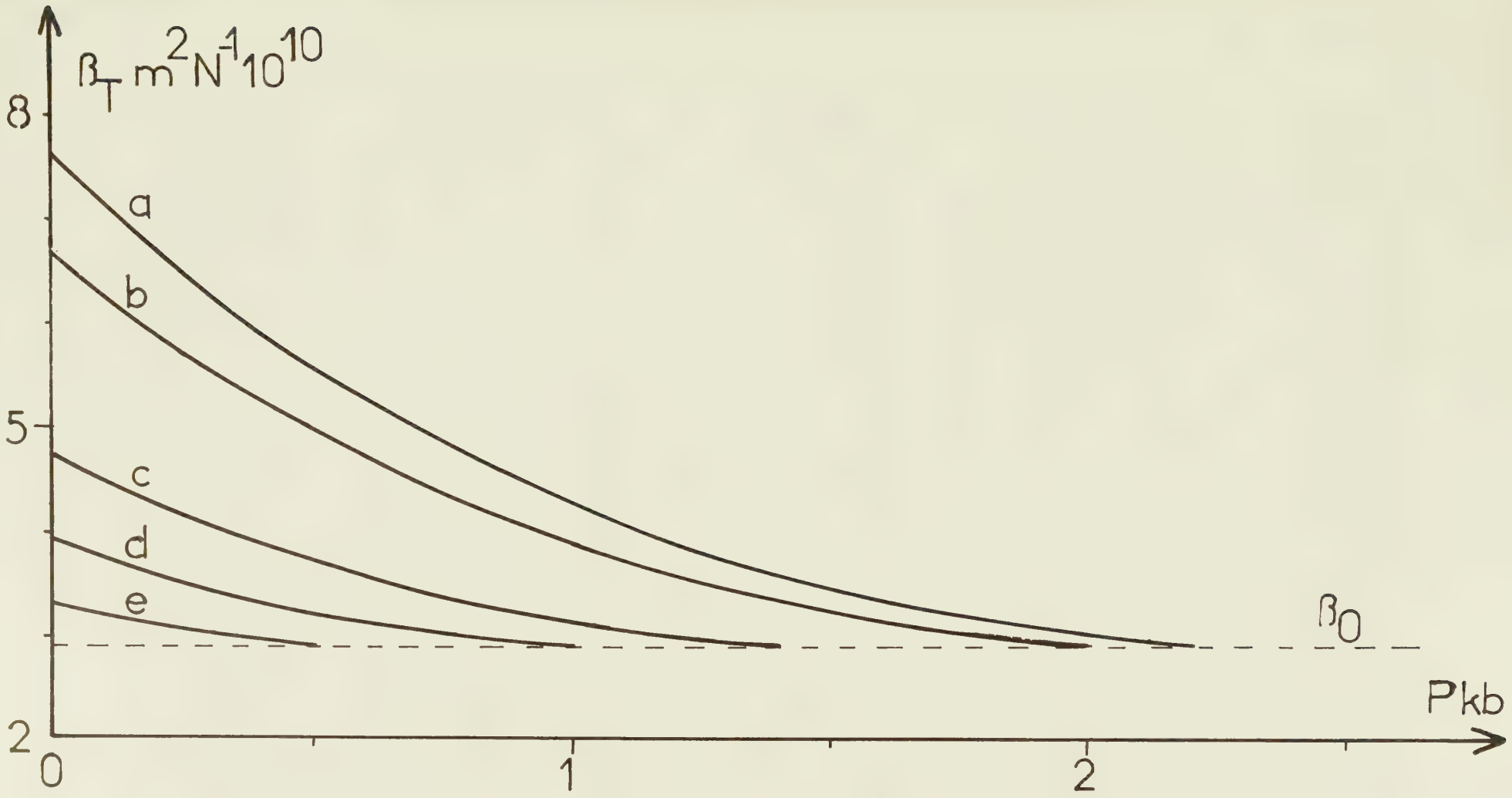


Figure 32

Variation de la compressibilité isotherme du krypton solide
en fonction de la pression extérieure à différentes températures

a - T = 115 K
b - T = 106 K
c - T = 77 K
d - T = 60 K
e - T = 37 K

Les coefficients A et B sont ajustés de façon à obtenir un polynôme qui représente le plus convenablement possible la variation isotherme de la compressibilité isotherme en fonction de la pression extérieure dans tout le domaine de pression étudié.

Il nous semble, à la lumière des idées qui précèdent, peu souhaitable de tenter de représenter la variation de la compressibilité en fonction de la pression par une loi analytique unique sur tout le domaine de pression. En effet, il est raisonnable de penser que le comportement "barique" de la compressibilité isotherme sera différent de part et d'autre de l'isochore correspondant au volume du zéro absolu.

La figure 33 représente schématiquement les domaines de pression situés de part et d'autre de l'isochore correspondant au volume du zéro absolu.

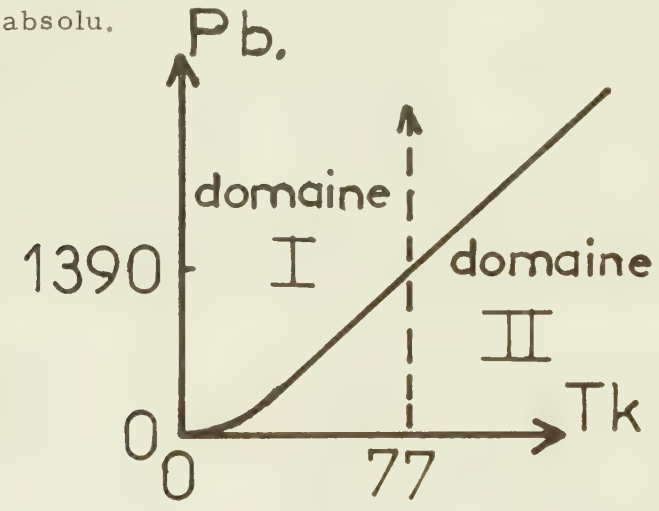


Figure 33

Le domaine II correspond à une région dans le diagramme pression-température où le volume molaire est supérieur à celui atteint au zéro absolu ; dans ce cas, se sont les forces intermoléculaires d'attraction qui s'opposent à l'effet de la pression extérieure, alors que dans le domaine I, domaine où le volume molaire est inférieur à celui correspondant à l'isochore du zéro absolu, la pression extérieure sera opposée aux forces d'origine répulsive.

Nous pouvons donc prévoir que la variation de la compressi-

bilité en fonction de la pression lors d'un parcours isotherme, comme celui qui est représenté par une droite pointillée sur la figure 33, ne pourrait être convenablement représentée par une seule et unique relation empirique.

Si, d'après nos hypothèses, l'isochore correspondant au volume du zéro absolu, est une ligne le long de laquelle la pression interne π est égale à la pression extérieure P, il est évident qu'à l'intérieur du domaine II la pression interne π sera toujours supérieure à la pression extérieure P, alors que l'inverse est vrai pour le domaine I.

Dans ces conditions, les courbes obtenues précédemment, sur la figure 32, représentent la variation de la compressibilité isotherme en fonction de la pression à diverses températures exclusivement dans le domaine II. Nous avons tenté de représenter analytiquement cette variation dans ce domaine. L'équation :

$$\beta_T(P)_{T=cst} = 2,461 + 0,439 \exp\left(\frac{\pi - P}{812}\right)$$

représente convenablement les courbes obtenues dans le cas du krypton (en 10^{10} S.I.) aux basses températures[x]. Par contre, comme nous l'avons déjà signalé précédemment, notre méthode ne nous permet pas d'évaluer la variation de β_T en fonction de la pression dans le domaine I. Stewart[50] a mesuré expérimentalement la compressibilité du krypton à 77 K en fonction de la pression jusqu'à 4000 bars. Ces résultats sont

---

x - Il semble que cette relation ne permette pas de représenter convenablement la variation de la compressibilité isotherme en fonction de la pression dans la région haute température du domaine II.

distribués dans les deux domaines précédemment définis. En effet, comme le montre la figure 33, les mesures effectuées au cours d'un parcours isotherme à 77 K à partir de la pression atmosphérique jusqu'à P = 1390 bars correspondent au domaine II, alors que toutes les mesures effectuées pour des pressions supérieures à 1390 bars correspondent au domaine I. Nous avons donc tenté de représenter analytiquement les valeurs de la compressibilité isotherme en fonction de la pression, telles que Stewart les a obtenues à 77 K pour des pressions supérieures à 1390 bars[x]. L'expression

$$\beta_T(P) = 2,9 \exp\left(-\frac{P}{4868}\right)$$

représente convenablement ces valeurs.

En comparant cette dernière relation avec celle que nous avons déterminée pour le domaine II, on peut conclure qu'en effet la compressibilité isotherme ne varie pas de la même façon en fonction de la pression dans les deux domaines considérés et ceci, pour les raisons que nous avons développées précédemment. En particulier, l'expression obtenue dans le domaine I conduit à une compressibilité nulle à pression infinie, alors qu'il n'en était rien dans la relation empirique obtenue pour le domaine II.

On pourrait s'attendre à ce résultat : le domaine I, correspondant à une lutte contre les forces de répulsion, doit conduire à une valeur nulle de la compressibilité pour des valeurs très élevées de la

---

x - En fait, les valeurs de Stewart sont trop élevées, car les mesures ont été effectuées à pression croissante. Nous avons corrigé ces valeurs de compressibilité en les ajustant sur les valeurs obtenues à basse pression par Tilford et Swenson[68] qui nous semblent les meilleures.

pression. Par contre, dans le domaine II, ce sont les forces d'attraction qui entrent en ligne de compte, et il n'y a aucune raison d'atteindre le même résultat.

G) VARIATION DE L'ENERGIE POTENTIELLE STATIQUE MOYENNE DU KRYPTON AVEC LE VOLUME A T=0

Dans ce qui suit, nous montrerons qu'il est possible, à l'aide du concept de pression interne, d'évaluer numériquement l'énergie potentielle moyenne de paire d'un cristal à T = 0 et de calculer sa variation en fonction du volume toujours à T = 0. L'idée conductrice est la même que celle utilisée dans les paragraphes précédents, c'est-à-dire :

la compressibilité isotherme ne dépend, en première approximation, que du volume et non des propriétés vibrationnelles du cristal. Ceci nous permet de considérer une élévation de température qui entraine une augmentation de la pression interne π , comme étant équivalente, en ce qui concerne la compressibilité isotherme, à une pression extérieure négative.

En effet, soit un cristal de krypton de volume V_o à T=0 et P = 0 ; son énergie potentielle vaut alors ε_o. Si on fait subir au cristal une variation de volume, de façon à l'amener d'une manière isotherme au volume V, son énergie potentielle devient :

$$\varepsilon_o + U(V)$$

où U(V) est l'énergie interne du cristal de volume V, à T = 0.

On sait qu'à T = 0 :

$$U(V) = - \int_{V_o}^{V} P \, dV$$

et qu'en vertu de la relation générale :

$$P = \pi_s + \pi$$

A T=0, $\pi = 0$ et ceci quel que soit P. Donc, on a :

$$P = + \pi_s$$

d'où :

$$U(V) = - \int_{V_o}^{V} \pi_s \, dV$$

L'énergie potentielle E_P du cristal à T = 0 peut donc s'écrire :

$$E_P = \varepsilon_o - \int_{V_o}^{V} \pi_s \, dV$$

Etant donné qu'aucun des termes ne dépend d'une façon explicite de la température, mais seulement du volume, la relation reste vérifiée à une température quelconque, et à pression extérieure nulle, pourvu que le chemin parcouru dans la transformation reste le même (en effet, l'intégrale $\int \pi_s \, dV$ n'est pas une fonction d'état et dépend du chemin parcouru).

Nous avons vu précédemment que l'on parcourait exactement le même chemin thermodynamique en augmentant le volume dans un processus isobare ou bien dans un processus isotherme. De plus, quand la pression extérieure est nulle, la condition d'équilibre des pressions s'écrit :

$$0 = \pi_s + \pi$$

et :

$$\pi_s = -\pi$$

d'où :

$$E_P = \varepsilon_o + \int_{V_o}^{V} \pi \, dV$$

où ε_o est l'énergie cohésive au zéro absolu.

L'énergie potentielle du cristal peut donc être calculée théoriquement pourvu que l'on connaisse le volume molaire du cristal en fonction de π (ou de la température, ce qui revient au même).

Nous avons calculé cette énergie potentielle dans le cas du krypton en ramenant l'énergie à celle d'une paire d'atomes dans le cristal situés à la distance minimum d'approche ($\frac{a\sqrt{2}}{2}$ pour un cristal cubique faces centrées, où a est le paramètre de la maille) et en faisant comme si le cristal n'était composé que de paires d'atomes situés à cette même distance et sans interaction entre elles. Cette représentation est parfaitement arbitraire, mais elle nous permettra plus loin de donner une image phénoménologique simple de la dilatation thermique des cristaux, même dans le cas où ces derniers sont soumis à une pression extérieure non nulle. L'énergie potentielle ainsi calculée est portée sur la figure 34 en fonction de la distance $r = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ entre les deux atomes de la paire.

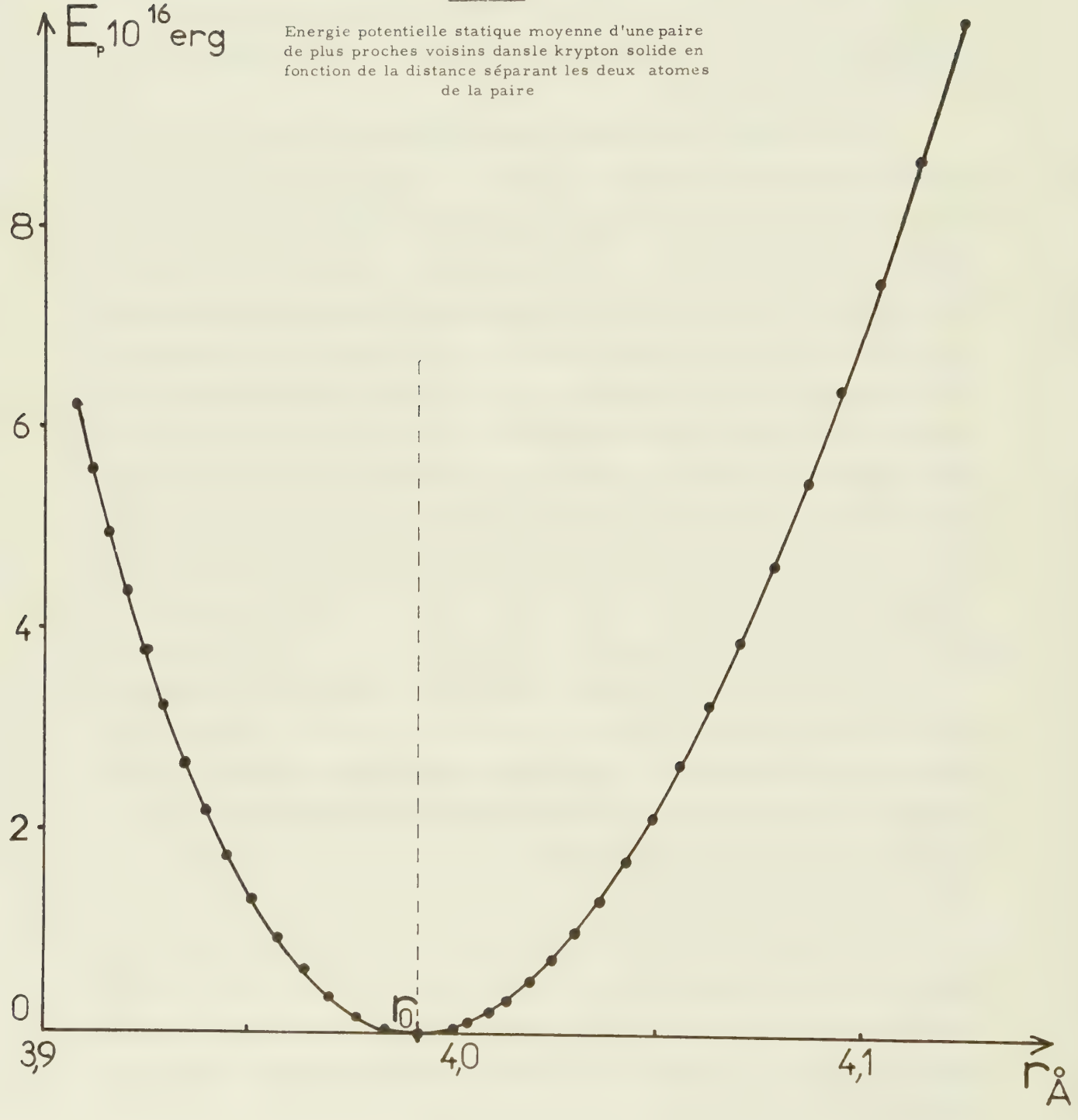
La courbe ainsi obtenue représente, en fait, l'énergie potentielle statique moyenne, ramenée à une paire d'atomes en fonction de la distance qui les sépare, comme si le cristal était isotrope. Ce n'est donc pas la courbe de potentiel communément représentée pour le krypton (voir par exemple référence 51).

La partie de la courbe correspondant à $r > r_o$ (où r_o est la distance minimum d'approche au zéro absolu et à $P = 0$) a été calculée en utilisant les valeurs de π que nous avons déterminées précédemment et les valeurs de r obtenues en radiocristallographie par Losee et Simmons[52].

La partie correspondant à $r < r_o$ ne pouvait être obtenue par

Figure 34

Energie potentielle statique moyenne d'une paire de plus proches voisins dansle krypton solide en fonction de la distance séparant les deux atomes de la paire



cette méthode,car ce domaine correspond à des valeurs de π négatives qui n'ont pas de signification physique simple. Nous avons donc utilisé les valeurs du volume molaire mesurées à 77 K sous pression par Stewart[50] (corrigées comme au paragraphe précédent), et ceci pour des pressions supérieures à 1390 bars. Nous constatons que la forme de la courbe de la figure 34 correspond bien à la forme habituelle du fond du puits d'une courbe d'énergie potentielle ramenée à une paire d'atomes. En particulier, on constate la disymétrie attendue, la partie répulsive croissant de façon plus abrupte que la partie attractive.

Remarquons aussi que le minimum de cette courbe se situe à :

$$r_o = 3,9920 \text{ Å}$$

qui est la distance déterminée par radiocristallographie entre deux plus proches voisins dans le krypton à :

$$P = 0 \quad \text{et} \quad T = 0,$$

alors que pour un potentiel de Morse[51], on prend généralement pour le krypton :

$$r_o = 4,038 \text{ Å}$$

(cette valeur est sensiblement la même pour un potentiel de Williams).

La différence provient évidemment du fait que, dans le deuxième cas, la distance minimum d'approche est liée à l'action des deuxièmes voisins (au moins).

H) IMAGE PHENOMENOLOGIQUE DE LA DILATATION DES CRISTAUX

Soit E(r) la courbe de potentiel associée à une paire d'atomes dans le cristal situés à une distance r. Cette courbe présente un

minimum pour r_o, la distance d'équilibre à T = 0 et P = 0 (figure 35a).

Si on augmente la température à P = 0, le point représentatif de la position d'équilibre du deuxième atome de la paire va se déplacer vers la droite. Pour que la nouvelle position soit une position d'équilibre, il faut que la courbe de potentiel, représentative du nouvel état, présente un minimum pour la nouvelle distance r_{min} entre les deux atomes de la paire. Cette condition peut être remplie à condition d'ajouter au potentiel statique de paire, E(r), un potentiel G(r) linéaire, tel que :

$$G(r) = -\pi \sigma r$$

où σ a les dimensions d'une surface.

Ce potentiel linéaire décrit en fait la tension exercée sur le cristal par la pression interne π responsable de la dilatation de potentiel résultant à la température T s'écrit alors :

$$R(r) = E(r) + G(r)$$

et présente un minimum pour la nouvelle distance d'équilibre $r_{min} > r_o$ (figure 35 b). Une compression à T = 0 peut être décrite de la même façon à l'aide d'un potentiel linéaire G'(r), tel que :

$$G'(r) = P \sigma r$$

et le potentiel résultant s'écrit alors :

$$R(r) = E(r) + G'(r)$$

La nouvelle position d'équilibre r_{min} se trouve évidemment être plus petite que r_o (figure 35 c).

Dans le cas général où le cristal, à la température T, est soumis à une pression extérieure P, le potentiel statique de paire résultant peut s'écrire :

$$R(r) = E(r) + G(r) + G'(r)$$

(on peut remarquer que G(r) et G'(r) sont indépendants, car π ne dépend pas de P)(figure 35 d).

Dans le cas particulier où G(r) = G'(r), c'est-à-dire où P = π, le potentiel résultant statique est égal au potentiel à T = 0 et P = 0, soit E(r). La distance d'équilibre est alors r_o. Nous sommes sur l'isochore correspondant au volume du zéro absolu (figure 35 e).

Cette image décrit commodément l'effet de la pression interne et de la pression externe sur la distance d'équilibre des atomes dans le cristal.

La différence, déjà notée, entre la distance au minimum de la courbe de la figure 34 et la même distance pour un potentiel de paire habituel provient du fait que notre courbe de potentiel tient déjà compte de l'action des $n^{ièmes}$ voisins. En comparant avec la valeur r_o donnée pour un potentiel de Morse[51], on voit que l'action des $n^{ièmes}$ voisins est sensiblement équivalente à l'effet d'une pression extérieure de l'ordre de 1100 à 1150 bars ajoutée au potentiel d'une paire isolée (cette valeur provient du fait que la distance de deux plus proches voisins dans le solide réel est de 4, 038 Å pour une température de l'ordre de 65 K, à P = 0, d'où la valeur de π correspondant à la valeur citée).

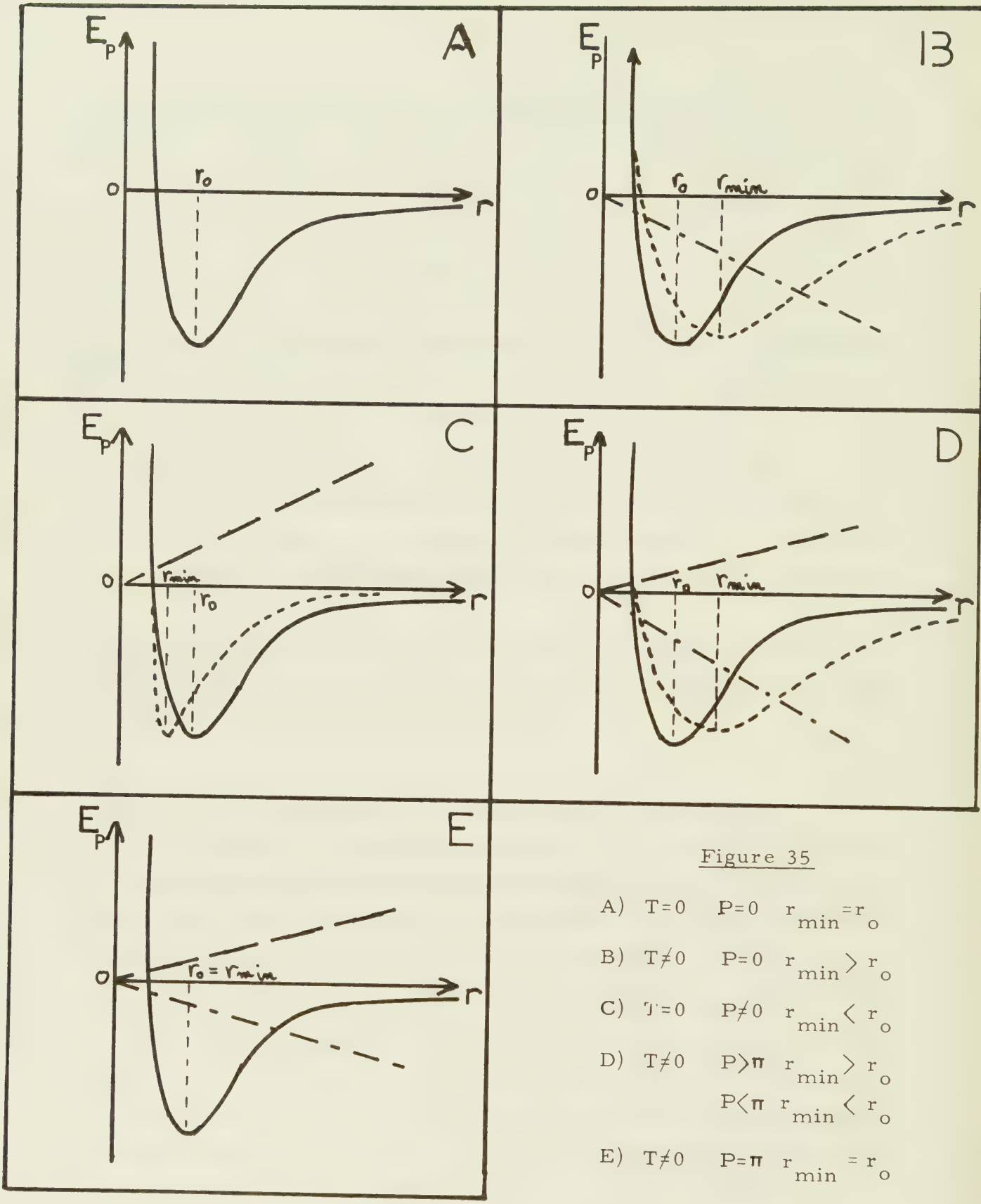


Figure 35

A) T=0 P=0 $r_{min} = r_o$

B) T≠0 P=0 $r_{min} > r_o$

C) T=0 P≠0 $r_{min} < r_o$

D) T≠0 P>π $r_{min} > r_o$

P<π $r_{min} < r_o$

E) T≠0 P=π $r_{min} = r_o$

La pression interne de radiation et la dilatation thermique des cristaux. Image phénoménologique (le schéma est fortement exagéré par souci de clarté)

——— E(r) potentiel statique de paire

— — — G(r) = $-\pi\sigma r$

— - — G'(r) = $P\sigma r$

– – – – R(r) potentiel résultant

I) SIGNIFICATION DE LA PRESSION π DANS LES RELATIONS EMPIRIQUES DECRIVANT LES DECROISSANCES ISOTHERMES DES FREQUENCES DES PHONONS AU VOISINAGE DE LA FUSION

Nous avons déjà vu au chapitre II que la décroissance isotherme des fréquences des librons (phonons correspondant aux modes librationnels) dans le benzène pouvait être représentée par la relation empirique :

$$\bar{\nu}(P) = \left[\bar{\nu}_{\pi} - b\,(\pi - P)\right] - B \exp\left(-\frac{\sigma(T)}{\pi - P}\right)$$

pourvu que la valeur de π soit prise, pour la température considérée, comme étant la valeur de P sur l'isochore O du benzène (isochore qui semble passer par le zéro absolu). D'après notre définition, le long de l'isochore passant par le zéro absolu, la pression extérieure P est rigoureusement égale à la pression interne π . On en conclut que la valeur de π qui figure dans la relation empirique $(\Delta\nu)_T$ est bien la pression interne qui règne dans le solide à la température T de l'expérience. Il est de même évident que $\pi - P$ représente exactement la pression résultante qui règne au "coeur" [*] du solide, il n'est donc pas étonnant que les fréquences dépendent, lors d'un parcours isotherme, de $\pi - P$.

J) TRAVAIL DE LA PRESSION INTERNE. TRAVAIL DE DILATATION

Nous avons déjà calculé le travail de la pression interne π au paragraphe G. En effet, ce travail

$$\tau = \int_{V_o}^{V} \pi \, dV$$

---

[*] - On verra plus loin que nous admettrons que la pression interne s'exerce en fait sur les parois internes du cristal.

représente aussi l'accroissement de l'énergie potentielle statique du cristal. Les valeurs de τ ,calculées dans le cas du krypton, sont portées sur la figure 36, courbe A. On constate sur cette courbe que le travail de dilatation est pratiquement nul jusqu'à des températures de l'ordre de 20 K et devient ensuite important. Par exemple,à 130 K, τ vaut 360 joules mole^{-1}. On peut comparer le travail de la dilatation ainsi défini à l'énergie totale reçue par le cristal depuis le zéro absolu jusqu'à la température considérée,à pression extérieure nulle.

Soit :

$$\rho = \frac{\tau}{\int_0^T C_P \, dT}$$

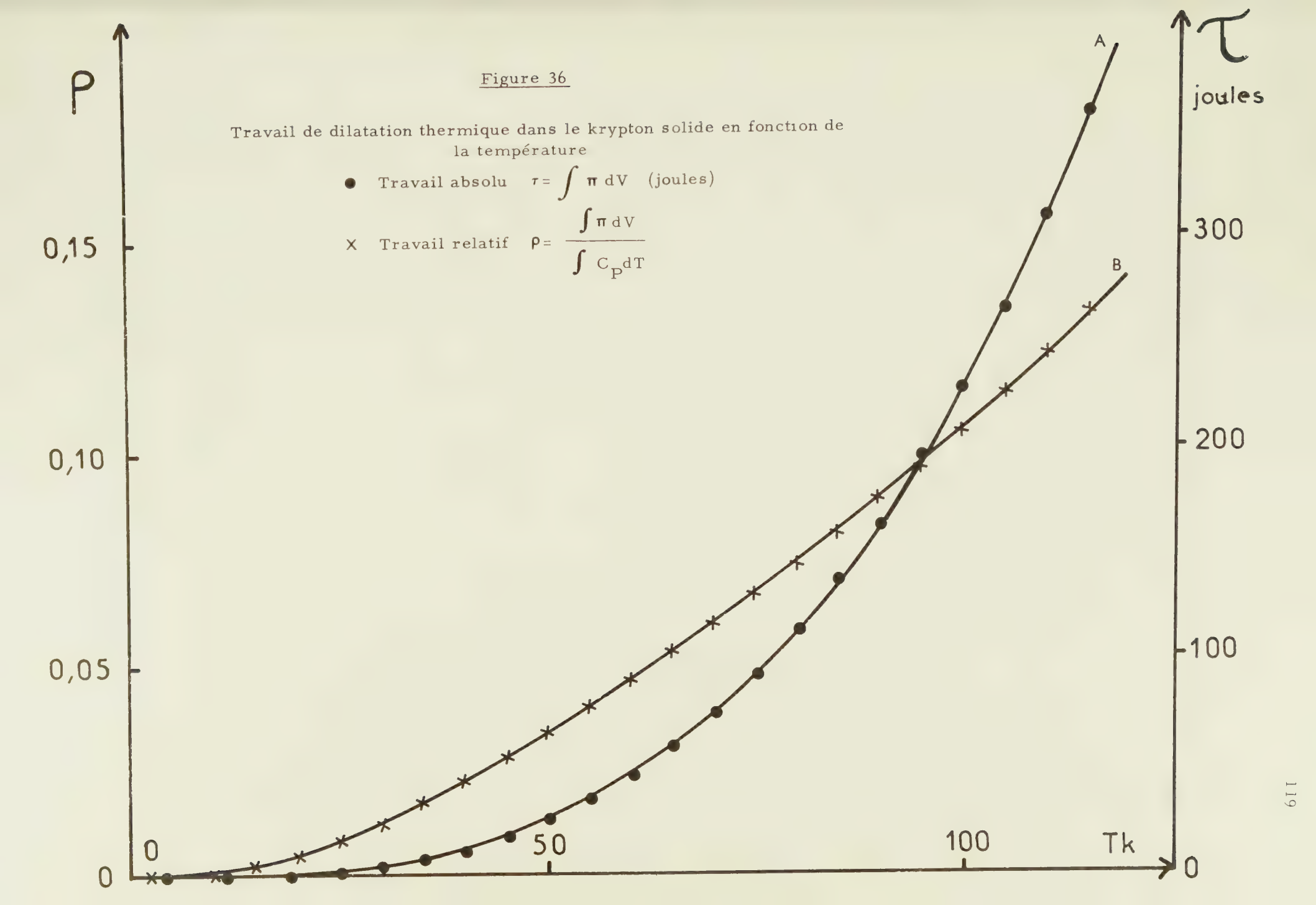
Les valeurs de ρ ainsi calculées sont représentées en fonction de la température sur la figure 36, courbe B. On constate que ρ est pratiquement nul jusqu'à 10 K, croît ensuite pour atteindre une valeur de l'ordre de 0, 135 vers 130 K, c'est-à-dire que le travail de dilatation représente 13, 5% de l'énergie totale reçue par le cristal, ce qui est loin d'être négligeable. Il est clair que si le cristal était entièrement harmonique, il n'y aurait pas de dilatation, donc ρ resterait constamment nul, ainsi que τ ; les courbes $\rho = f(T)$ ou $\tau = f(T)$ donnent alors une excellente image de l'anharmonicité du cristal ; en particulier, on peut constater que le krypton solide semble se comporter comme un solide harmonique parfait jusqu'à 10 K. Cette constatation est justifiée par les résultats de White et Woods[53] concernant la conductivité thermique du krypton à basse température. On peut, en effet, constater, sur la figure 37, que le maximum de conductivité se situe aux environs de 10 K. Ce maximum indique la limite du domaine de température (domaine de Casimir) où les interactions phonons - phonons (du type Umklapp) cessent d'être négligeables, c'est-à-dire que le solide cesse de se comporter de façon harmonique.

Figure 36

Travail de dilatation thermique dans le krypton solide en fonction de la température

● Travail absolu $\tau = \int \pi \, dV$ (joules)

× Travail relatif $\rho = \dfrac{\int \pi \, dV}{\int C_P dT}$



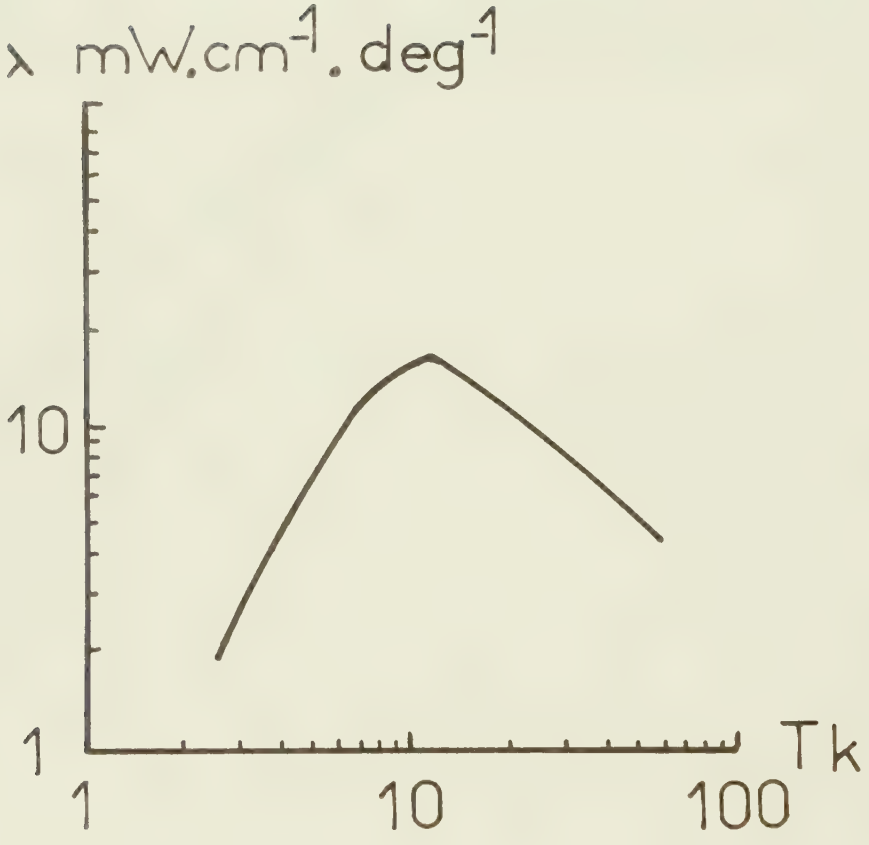


Figure 37

Conductivité thermique du krypton solide en fonction de la température [d'après White et Woods (53)]

K) ROLE DES DEFAUTS DANS LE PROCESSUS DE LA FUSION

La figure 38 montre le diagramme de phase du krypton solide. La courbe de fusion a été tracée à l'aide des valeurs de Styrland et collaborateurs[54] et de Michels et Prins[55]. Sur ce même diagramme, nous avons porté l'isochore passant par le zéro absolu, telle que nous l'avions déterminée au paragraphe C. Si nous supposons que l'isochore ainsi déterminée conserve une allure linéaire jusqu'à la courbe de fusion (extrapolation sur la figure 38 en pointillés), on obtient le point d'intersection pour une température de 215 K et une pression de 4300 bars approximativement, la compressibilité isotherme étant en ce point (point A), d'après nos hypothèses, la même qu'au zéro absolu, c'est-à-dire β_o^T. On sait que le nombre de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) est nul à l'équilibre thermodynamique au zéro absolu; de plus, la compressibilité isotherme et, évidemment, le volume, restent constants le long de l'isochore ; nous sommes donc amenés à admettre que le nombre de défauts ponctuels reste en première approximation invariant le long d'une isochore[x]. Ce nombre est, en particulier, égal à zéro le long de l'isochore passant par le zéro absolu. Nous en concluons qu'il existe un point sur la courbe de fusion où le nombre de

---

x - Un raisonnement analogue, mais dérivant de résultats obtenus par des mesures directes de volume, a déjà été fait par P. Figuière[21] qui, par la suite de son travail, projette d'obtenir expérimentalement par des mesures directes de volumes les isochores macroscopiques des solides cristallins. Nos idées sur l'invariance du nombre de défauts ponctuels le long d'une isochore seront alors testées par comparaison des isochores obtenues par effet Raman (chapitre II) et des isochores macroscopiques obtenues directement par des mesures du volume global de l'échantillon.

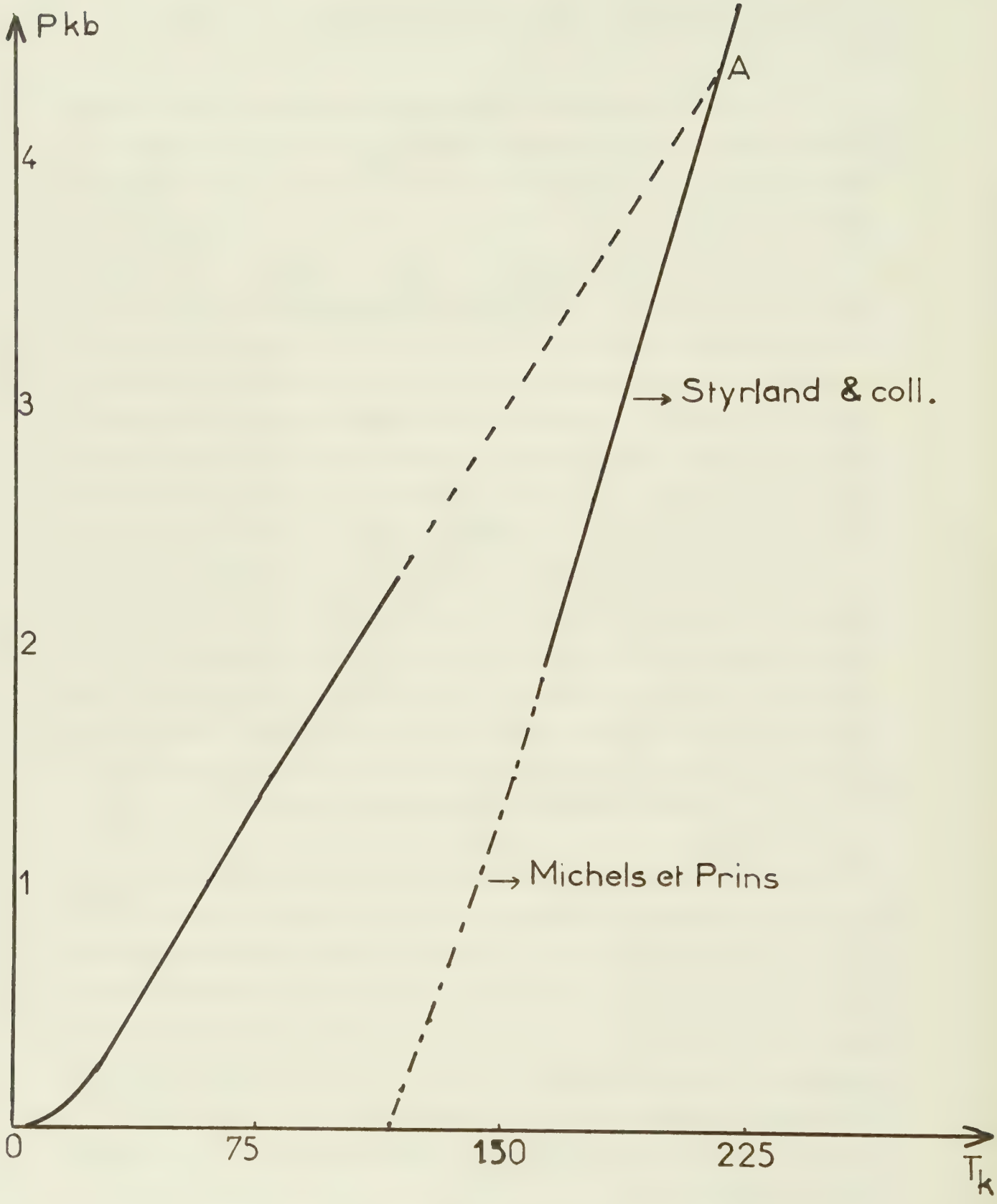


Figure 38

Courbe de fusion du krypton solide [d'après Michels et Prins(55) et Styrland et collaborateurs (54)]et l'isochore correspondant au volume du zéro absolu

défauts ponctuels (les défauts isotopiques exclus) est nul [x], le processus de fusion n'est donc pas directement lié à un mécanisme lacunaire. Par ailleurs, on sait par l'expérience[52] que le nombre de défauts ponctuels à la fusion, à pression atmosphérique, est de l'ordre de 1, 5%. On peut donc admettre que les défauts jouent, en fait, le rôle d'impuretés dans le cristal et abaissent la température de fusion. En effet, on peut constater que la courbe de fusion s'infléchit vers les basses températures en déviant de son allure quasi-linéaire quand la pression tend vers la pression atmosphérique ; le nombre de défauts ponctuels augmente corrélativement de zéro au point d'intersection avec l'isochore du zéro absolu à 1, 5% à la température de 115, 7 K. Nous avons donc tenté d'appliquer la loi de Raoult, afin d'évaluer l'abaissement éventuel de la température de fusion du krypton par la présence de 1, 5% de défauts ponctuels. En utilisant la valeur de $\Delta H_f = 396,6$ cal mole^{-1}, calculée à partir des données thermodynamiques extraites des références (56)(57) et (58), on trouve un abaissement de la température de fusion égal à $\Delta T_f = 1,16$ K. Cette valeur semble parfaitement raisonnable surtout si on se souvient que le taux de défauts à la fusion a été estimé à partir de mesures cris-

---

x - Dans les chapitres I et II, nous avons signalé que la décroissance rapide des fréquences des phonons au voisinage de la courbe de fusion pouvait être due à une diminution rapide de la densité du cristal, consécutive à une augmentation appréciable du nombre de défauts ponctuels du type Schottky dans cette région. Il aurait été intéressant de suivre les variations des basses fréquences Raman à l'approche du point de la courbe de fusion, à l'endroit où cette dernière coupe l'isochore passant par le zéro absolu. Malheureusement, ce point se trouve, pour le benzène, de même que pour les gaz rares solides, en dehors de notre domaine expérimental, trop élevé en pression dans le cas du benzène, et trop bas en température dans le cas des gaz rares solides. Nous projetons une expérience dans ce sens sur un nouvel appareillage basse température.

tallographiques[52] qui sont, compte tenu de la taille des échantillons utilisés, aveugles aux effets de la surface sur laquelle le taux de défauts est probablement supérieur à 0, 015.

Donc, à notre avis, la fusion n'est pas liée à un mécanisme lacunaire et nous pensons que les défauts ne jouent,en fait, que le rôle d'impuretés,leur effet pouvant probablement être décrit par la loi de Raoult.

De toute évidence, on ne peut ni opposer des rêveries aux expériences, ni s'éloigner des analogies de la nature qui est toujours simple et semblable à elle-même.

"Principes mathématiques de la philosophie naturelle"

Isaac Newton

CHAPITRE IV

MODELE STATISTIQUE QUANTIQUE DE LA PRESSION DE RADIATION

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Friedel d'avoir bien voulu examiner le travail contenu dans ce chapitre et formulé des suggestions dont il a été largement tenu compte.

A) GENERALITES

A l'instar de Brillouin[59], nous avons montré au chapitre précédent qu'il était toujours possible d'attribuer la dilatation thermique d'un cristal à l'existence d'une pression de radiation qui s'exerce sur les parois internes du cristal. Nous présenterons dans ce chapitre un modèle quantique qui décrit la pression de radiation comme étant la résultante des impulsions transférées aux parois du cristal par les phonons du solide[x].

Dans un premier temps, nous considèrerons que la vitesse de groupe des phonons est celle que l'on obtient dans un solide parfaitement harmonique. Nous verrons les limitations de ce mode de calcul dans lequel on ne tient pas compte des modifications introduites par l'existence de zones anharmoniques, en ce qui concerne, en particulier, les changements dans le spectre de phonons en fonction du volume.

Après quoi, nous tiendrons compte de ces modifications, en partant des résultats de la théorie des perturbations et en montrant que l'expression obtenue dans ce dernier cas peut s'écrire comme étant due à un flux d'impulsions.

Dans notre modèle, la pression de radiation créée par les phonons du cristal sur la surface interne du solide est calculée par la méthode du quasi-moment. Ce type de calcul devrait reconcilier les deux points de vue selon lesquels la méthode du quasi-moment (ou pseudo-moment) et celle de la pression de radiation sont différentes[60]

---

x - Dans un article qui vient de paraître (Supplément au Journal de Physique, 33, Fasc. 11-12, C-6, 1972), R. Lucas utilise le même concept, montre que la loi de réfraction des trajectoires d'énergie acoustique s'accorde avec le principe de Huygens et ainsi retrouve l'expression donnée par Brillouin pour le tenseur des tensions de radiation.

Le problème conceptuel posé à propos de la transmission de l'impulsion des phonons aux particules possédant une réelle impulsion, ou aux défauts du réseau, a déjà été discuté par Huntington [61] et par Basset et Pryce[62]. Dans notre modèle, nous admettons que chaque phonon d'énergie $h\omega_j$ peut transmettre à un défaut, ou à une impureté, une impulsion réelle et effective $\hbar \vec{k}$. Ce point de vue a déjà été utilisé par Huntington[61] afin de calculer la contribution des phonons du cristal au processus de diffusion et d'autodiffusion. Nous considèrerons la surface du cristal comme étant un gigantesque défaut[65] auquel tout phonon incident ou diffusé transfère une impulsion réelle. Dans cette optique, la zone de surface du cristal est en fait une région dans laquelle la symétrie de translation du réseau est graduellement perdue jusqu'à la dernière couche moléculaire ou atomique[61]. Il est évident que l'étendue de la perturbation due à la surface, telle qu'elle est ressentie au coeur du cristal, dépend de la portée des forces intermoléculaires mises en jeu dansle cristal considéré.

Dans ces conditions, nous pouvons imaginer que chaque phonon créé dans le cristal peut être annihilé de deux façons différentes :

1) Par collision avec la surface du cristal (cet évènement a une probabilité égale à l'unité si le second type de processus n'interfère pas).

2) Par interaction avec un défaut de réseau, ou avec une autre quasi-particule (un phonon dans un cristal anharmonique, un électron dans un conducteur, etc...). Dans ce cas, la moyenne spacio-temporelle de l'impulsion transférée au cristal est nulle. Huntington[61], en particulier, suppose que les fluctuations de cette "force de phonons" sont responsables, au moins partiellement, du mécanisme de diffusion et d'autodiffusion dans les cristaux.

Le calcul que nous allons présenter se réfère à un isolant,

car nous n'avons pas pris en considération les interactions des phonons avec les électrons, ni d'ailleurs la pression de radiation susceptible d'être engendrée par la collision des électrons sur les parois du cristal.

B) CALCUL DE LA PRESSION INTERNE DE RADIATION DANS LE CAS D'UN CRISTAL ISOLANT*

Supposons que la courbe de dispersion des phonons $\omega_i(\vec{k})$ comporte i branches au total (acoustiques et optiques) avec i = 1, 2, 3...b.

La densité des phonons existant à la température $T = \frac{1}{\beta K_B}$ peut s'écrire pour la $i^{ème}$ branche :

$$(1) \qquad N_i(\vec{k}, T) = \frac{V}{(2\pi)^3} \left\{ \exp \left[\beta \hbar \omega_i(\vec{k}) - 1 \right] \right\}^{-1}$$

où $\frac{V}{(2\pi)^3}$ est la densité d'états de phonons dans l'espace réciproque.

Dans le cas des cristaux cubiques, la pression interne de radiation $\pi_{hk\ell}$ est toujours normale à la surface $S_{hk\ell}$. Soit $\vec{u}$ le vecteur unitaire normal à la surface $S_{hk\ell}$. Chaque phonon $\omega_i(\vec{k})$ se déplace avec une vitesse de groupe

$$\vec{V}_i(\vec{k}) = \frac{\partial \omega_i(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

La vitesse de groupe $V_i(\vec{k})$ est définie comme la dérivée partielle

$$\left(\frac{\partial \omega_i(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right)_Z$$

---

* - L'idée originale de ce calcul est due à D. Ceccaldi

prise à configuration constante. Dans le cas d'un solide cubique atomique, une configuration constante revient, en fait, à un volume constant ; nous écrirons donc dans la suite du calcul :

$$\vec{V}_i(\vec{k}) = \left(\frac{\partial \omega_i(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right)_V$$

Ceci revient, en fait, à définir la vitesse de groupe comme étant la variation de la pulsation du phonon avec la variation du vecteur d'onde, le volume et la géométrie de la zone de Brillouin restant invariants. Le nombre de phonons, de vecteur d'onde $\vec{k}$, frappant une surface unitaire $S_{hk\ell}$ par unité de temps est :

$$(2) \qquad \sum_{i=1}^{b} Ni(\vec{k}, T) \frac{|\vec{V}_i(\vec{k}) \cdot \vec{u}|}{V} d_3k$$

Nous admettrons, comme hypothèse de travail, que la densité d'états occupés de phonons $N_i(\vec{k}, T)$ est statistiquement préservée quel que soit le processus de collision sur la paroi du cristal. Ceci est une conséquence de la réversibilité du temps dans l'équation de Shroedinger dépendante du temps.

La composante normale de l'impulsion transférée par chaque phonon à la paroi du cristal est :

$$|\hbar \vec{k}|. \vec{u}$$

La pression $\pi_{hk\ell}$ sur la surface unitaire $S_{hk\ell}$ sera donc :

$$(3) \quad \pi_{hk\ell} = \sum_{i=1}^{b} \int_{1\ ZB} N_i(\vec{k}, T) \frac{\vec{V}_i(\vec{k}). \vec{u}}{V} \hbar \vec{k} . \vec{u}\ d_3k$$

L'intégrale est étendue à toute la première zone de Brillouin, car nous supposons que la densité d'états de phonons est isotrope au coeur du cristal.

La moyenne spatiale de la pression de radiation π peut être obtenue par :

$$\pi = \langle \pi_{hk\ell} \cdot \vec{u} \rangle_{\vec{u}}$$

Or, on sait que :

$$\langle (\vec{A}.\vec{u})(\vec{B}.\vec{u}) \rangle_{\vec{u}} = \frac{1}{3} \vec{A}.\vec{B}$$

donc, si on pose :

$$\vec{A} = \vec{V}_i(\vec{k})$$

et :

$$\vec{B} = \hbar \vec{k}$$

l'équation (3) devient :

$$(4) \quad \pi V = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{b} \int_{1ZB} \hbar \frac{V}{(2\pi)^3} \left\{ \exp\left[\beta \hbar \omega_i(\vec{k})\right] - 1 \right\}^{-1} \left[\left(\frac{\partial \omega_i(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right)_V . \vec{k} \right] d^3k$$

C'est l'équation d'état du cristal que nous allons écrire sous une forme simplifiée avec :

$$N_i(\vec{k}, T) = \frac{V}{(2\pi)^3} \exp\left\{ \left[\beta \hbar \omega_i(\vec{k})\right] - 1 \right\}^{-1}$$

Soit :

$$(5) \quad \pi V = \frac{1}{3} \sum_i \int_{1ZB} N_i(\vec{k}, T) \hbar . \left(\frac{\partial \omega_i(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right)_V . \vec{k} . d^3k$$

La pression interne de radiation π ainsi définie est nulle au zéro absolu, car la densité d'états occupés de phonons $N_i(\vec{k}, T)$ s'annulle à cette température.

En effectuant la sommation, l'équation (8) peut s'écrire :

$$(6) \qquad \pi V = \frac{1}{3} \sum_j \vec{V}_j . \vec{P}_j = \frac{1}{3} \sum_j \hbar \omega_j = \frac{1}{3} E_d$$

où $\vec{V}_j$ est la vitesse de groupe du $j^{ième}$ phonon et $\vec{P}_j$ son impulsion.

Cette expression est exactement celle que l'on obtient pour la pression exercée par une radiation dont les propriétés sont indépendantes du récipient dans lequel elle se propagent (pression de radiation lumineuse, par exemple). Il est donc clair que, dans notre modèle primaire, les phonons sont considérés comme parfaitement indépendants du cristal. Ce modèle est évidemment irréaliste, car il est physiquement aberrant de considérer les phonons comme des entités détachées du solide. Cette omission se met facilement en évidence en comparant la relation (6) avec celle obtenue par Brillouin[59]: on constate l'absence dans notre expression du terme qui décrit la variation de la vitesse de groupe des phonons en fonction du volume du cristal.

Afin d'élaborer le modèle, nous avons tenté de trouver une relation entre la vitesse de groupe précédemment définie et les "paramètres ordinaires de Grunei'sen" associés aux différents phonons. Les paramètres ordinaires de Grunei'sen sont définis comme étant égaux à :

$$(7) \qquad \gamma_i(\vec{k}) = - \left(\frac{\partial \omega_i(\vec{k})}{\partial V} \right)_n \frac{V}{\omega_i(\vec{k})}$$

n représentant un état quantique donné. La relation (7) peut s'écrire :

$$(8) \qquad \gamma_i(\vec{k}) = - \left(\frac{\partial \omega_i(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right)_n \left(\frac{\partial \vec{k}}{\partial V} \right)_n \frac{V}{\omega_i(\vec{k})}$$

Mais la relation entre l'espace direct et l'espace réciproque nous donne:

$$(9) \qquad \frac{\partial V}{V} = - 3 \left(\frac{\partial \vec{k}}{\vec{k}} \right)_n$$

d'où :

$$\left(\frac{\partial \vec{k}}{\partial V}\right)_n = -\frac{1}{3}\,\frac{\vec{k}}{V}$$

En substituant dans l'équation (8), on obtient :

$$(10) \qquad \gamma_i(\vec{k}) = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial \omega_i(\vec{k})}{\partial \vec{k}}\right)_n \frac{\vec{k}}{\omega_i(\vec{k})}$$

Mais on sait par ailleurs qu'aux basses températures, dans l'approximation du continuum de Debye, la vitesse de groupe peut s'écrire :

$$\left(\frac{\partial\, \omega_i(\vec{k})}{\partial\, \vec{k}}\right) \underset{V}{\approx} \frac{\omega_i(\vec{k})}{\vec{k}}$$

Dans ce qui suit, nous resterons dans l'approximation des basses températures. D'où, en substituant dans (10) :

$$(11) \qquad \left(\frac{\partial\, \omega_i(\vec{k})}{\partial\, \vec{k}}\right)_n = 3\,\gamma_i(\vec{k}) \left(\frac{\partial\, \omega_i(\vec{k})}{\partial\, \vec{k}}\right)_V$$

Si, maintenant, on remplace dans l'équation d'état du cristal, obtenue dans notre modèle primaire (équation 5), la vitesse de groupe

$$\left(\frac{\partial\, \omega_i(\vec{k})}{\partial\, \vec{k}}\right)_V$$

par le terme :

$$\left(\frac{\partial \omega_i(\vec{k})}{\partial \vec{k}}\right)_n$$

on trouve :

$$(12) \qquad \pi V = \frac{1}{3} \sum_i \int_{\vec{k} \in 1\,ZB} \hbar\, N_i(\vec{k}, T) \left(\frac{\partial \omega_i(\vec{k})}{\partial \vec{k}}\right)_n \vec{k}\, d^3k$$

En utilisant la relation (11), on obtient :

$$(13)\quad \pi V = \sum_i \int_{\vec{k} \in 1\,ZB} \hbar\, N_i(\vec{k}, T).\, \gamma_i(\vec{k}) \left(\frac{\partial \omega_i(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right)_V \vec{k}\, d^3k$$

La sommation donne :

$$(14)\quad V = \sum_j \gamma_j\, V_j\, P_j = \overline{\gamma} \sum_j \hbar \omega_j = \overline{\gamma}\, E_d$$

avec :

$$\overline{\gamma} = \frac{\sum_j \gamma_j \hbar \omega_j}{\sum_j \hbar \omega_j}$$

A ce propos, il nous semble plus logique de prendre pour $\overline{\gamma}$ la moyenne barycentrique ainsi définie plutot que d'admettre, ce qui ne se justifie nullement, que tous les γ_j sont égaux.

L'équation (14) n'est identique à l'équation (6) que pour $\overline{\gamma} = \frac{1}{3}$, mais elle est parfaitement analogue à l'expression obtenue par Brillouin[59] et, de ce fait, identique à l'expression obtenue dans l'approximation quasi-harmonique.

En conclusion; notre modèle est valable et donne la même expression aux basses températures que le modèle classique de Brillouin pourvu que l'on substitue à la vitesse de groupe

$$\left(\frac{\partial \omega_i(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right)_Z$$

l'expression :

$$\left(\frac{\partial \omega_i(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right)_n$$

Nous rappelons que ce résultat n'est, d'après nos approximations, valable qu'aux basses températures. Mais il nous semble qu'aux hautes températures la pression interne π devrait, a fortiori, être engendrée par un flux de phonons (exprimé par la relation 14) et, qu'en fait, l'équation d'état du cristal (relation 13) est valable à toute température. L'extension du modèle aux hautes températures, ainsi que son élaboration, feront l'objet de nos prochaines préoccupations.

C) COMPARAISON ENTRE LA DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE ET LE MODELE STATISTIQUE QUANTIQUE

Au chapitre III, la pression interne dynamique a été définie telle que :

$$\pi = \int_o^T \left[\frac{\alpha}{\beta T}\right]_P dT$$

Le modèle microscopique statistique, de même que le modèle de Brillouin, nous donne :

$$\pi = V^{-1} \overline{\gamma} \; E_d$$

où $\overline{\gamma}$ est la valeur moyenne du paramètre de Gruneisen. Pour une transformation isobare à P = 0, l'énergie interne dynamique E_d peut s'écrire :

$$E_d = \int_o^T C_P dT$$

d'où :

$$\int_o^T \left[\frac{\alpha}{\beta T}\right]_{P=0} dT = V^{-1} \overline{\gamma} \int_o^T C_P \, dT$$

La comparaison des deux membres de l'équation ci-dessus nous permettra donc de déterminer la valeur du paramètre moyen de Gruneïsen dans

le cas des solides cubiques. Nous avons effectué, à titre d'exemple, le calcul dans le cas du krypton solide.

La figure 39 représente, en traits pleins, la courbe :

$$\pi = \int_{o}^{T} \frac{\alpha}{\beta_T} \, dT$$

Les valeurs de $\alpha = f(T)$ sont celles de Losee et Simmons[52], les valeurs de $\beta_T = f(T)$ sont extraites des travaux de Tilford et Swenson[68].

Sur la même figure, la courbe en pointillés représente la fonction :

$$\pi = 2,66 \, V^{-1} \int_{o}^{T} C_P dT$$

Les valeurs de $V = f(T)$ et de $C_P = f(T)$ sont, respectivement, celles de Fingold et Phillips[69] et de Beaumont, Chihara et Morrison[58].

On constate que l'accord est parfait sur toute la gamme de température jusqu'à la température de Debye ($\Theta_o = 69,9$ K), à condition de choisir, tel que nous l'avons fait, $\overline{\gamma} = 2,66$ pour le paramètre de Gruneïsen. Les mesures expérimentales et les calculs théoriques donnent pour $\overline{\gamma}$ dans le krypton[64][51][66]

$$2,05 \leq \overline{\gamma}_{Kr} \leq 3,00$$

On constate que le paramètre de Gruneïsen ainsi évalué est parfaitement constant jusqu'à la température de Debye du krypton. Nous avons appliqué la meme méthode pour déterminer la valeur de $\overline{\gamma}$ dans le cas de l'argon solide. Nous trouvons une valeur de 2,5 parfaitement compatible avec les valeurs déterminées par ailleurs.

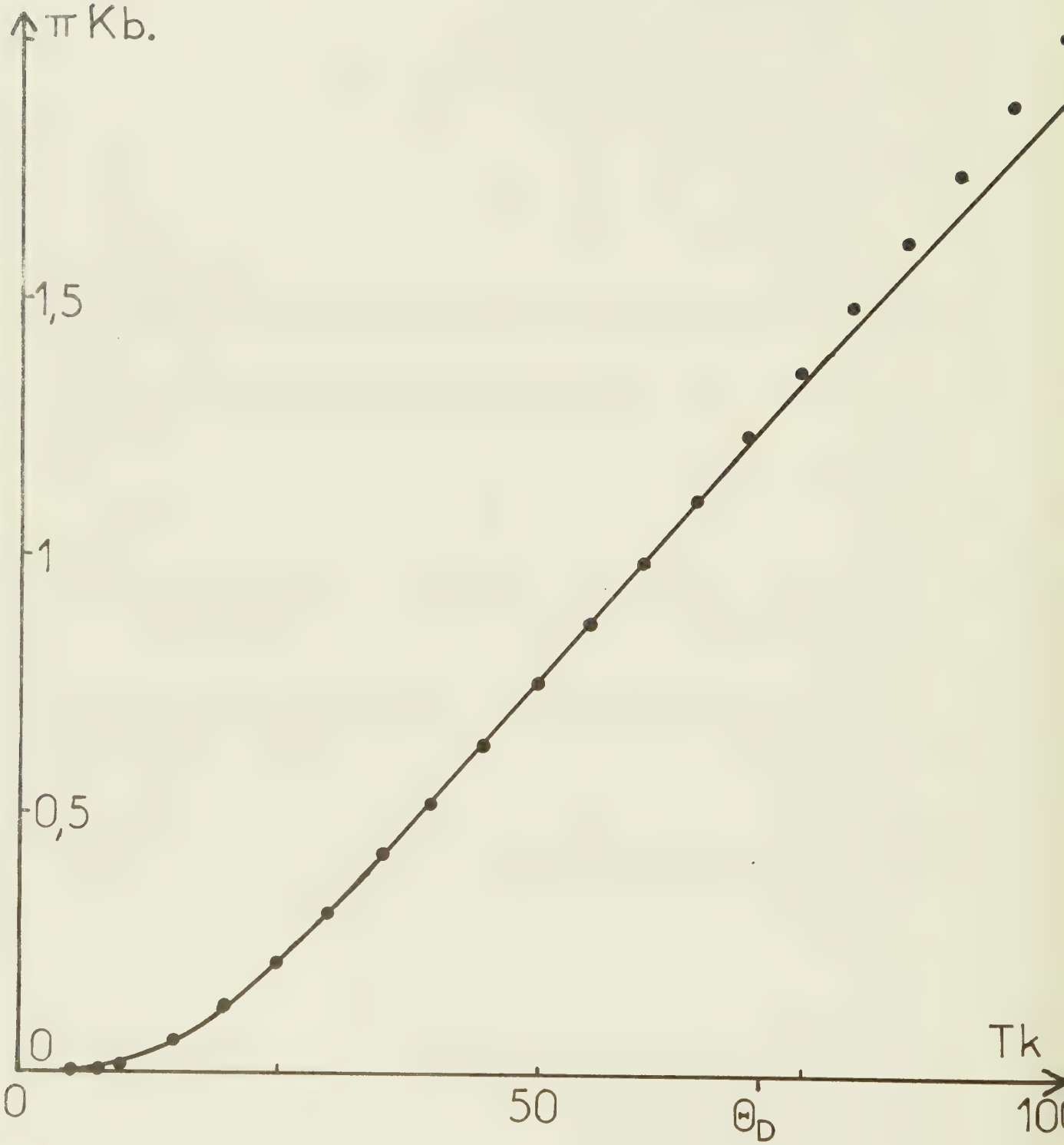


Figure 39

La pression interne dans le krypton solide en fonction de la température

——— courbe calculée à l'aide de la relation $\pi = \int \frac{\alpha}{\beta_T} dT$ (voir Fig. 30)

● points calculés à l'aide de la relation $\pi = \bar{\gamma} V^{-1} \int C_P dT$
avec $\bar{\gamma} = 2,66$ [les valeurs de C_P sont celles de Beaumont, Chihara et Morrison(58)]

RESUME

Cette thèse comporte deux parties; une partie expérimentale qui porte sur l'étude des modes de réseaux par spectroscopie Raman de basse fréquence en fonction de la température et de la pression sur quelques solides organiques moléculaires et une deuxième partie, théorique, qui interprète la dilatation thermique des solides par l'existence d'une pression interne de radiation. Le rapport entre ces deux parties peut à première vue sembler épisodique, toutefois, l'étude théorique a été entièrement initiée par nos résultats expérimentaux. Il appert que les caractéristiques principales de ces résultats s'interprètent aisément par les retombées du travail théorique.

Première partie

Le but initial de ce travail fut d'utiliser les molécules du solide comme sondes dans leur propre environnement afin d'étudier les forces de liaison intermoléculaires dans le cristal en suivant la variation de la fréquence des modes de réseau jusqu'au point de fusion.

Cette étude a été effectuée par spectroscopie Raman de basse fréquence en fonction de la température dans plusieurs solides moléculaires et en fonction de la pression jusqu'à 10 Kbar à différentes températures dans le benzène à l'aide d'une cellule originale conçue et réalisée au laboratoire.

On observe, dans le cas général, une décroissance des fréquences quand la température augmente ou quand la pression diminue. Cette décroissance, linéaire à haute pression ou basse température, devient importante et rapide à l'approche de la courbe de fusion. Nous avons établi une relation analytique décrivant cette décroissance rapide qui est à rapprocher de la décroissance de la densité observée dans notre équipe au voisinage du point de fusion. Un des modes de basse fréquence du biphényle présente un comportement différent. Il s'agit

selon nous, du mode entièrement symétrique Ag de torsion de la liaison réunissant les deux cycles benzéniques, car cette oscollation de torsion est soumise, à haute température, aux forces de rappel d'origine intramoléculaire peu sensibles aux variations de densité du solide. Ceci peut s'avérer être une méthode utile pour distinguer entre modes externes et modes intramoléculaires dans des cas ambigus.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence, dans le diagramme pression-température, des lignes le long desquelles les fréquences de tous les modes observables dans nos conditions expérimentales restaient invariantes. Ces lignes sont en fait des isochores à configuration constante. Ces isochores, dont c'est la première détermination expérimentale directe, semblent être linéaires et parallèles entre elles dans le domaine de température et de pression étudié. Dans ce cas, toute variation de température peut être exactement compensée par une variation corrélative de pression (du moins en ce qui concerne la fréquence des modes externes, donc la géométrie de la maille cristalline) et il s'ensuit que dans le benzène solide le tenseur de dilatabilité thermique et le tenseur de compressibilité isotherme sont proportionnels.

Nous avons vérifié que cette hypothèse était parfaitement compatible avec les lois de l'élasticité des cristaux.

Deuxième partie

La proportionnalité du tenseur de dilatabilité thermique et du tenseur de compressibilité isotherme précédemment déterminée dans le benzène nous a ammené à admettre que la dilatation thermique d'un cristal est due à l'existence, au sein du cristal, d'une pression interne π. Ceci permet de comprendre la correspondance constatée entre les effets macroscopiques de la température et de la pression. On montre que cette pression interne π peut être entièrement définie par ses dérivées partielles par rapport aux paramètres thermodynamiques intensifs. Soit pour un cristal cubique :

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_{P=0} = \frac{a}{\beta_T} \qquad \text{par définition}$$

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial v}\right)_T = 0 \qquad \text{par hypothèse}$$

Dans ces conditions, on montre facilement que les isochores du solide sont déductibles les unes des autres par translation le long de l'axe des pressions et que la compressibilité isotherme β_T ne dépend que du volume, ce qui explique nos résultats obtenus sur le benzène.

Par ailleurs, cette description permet de calculer la variation isotherme de la compressibilité isotherme pourvu que sa valeur en fonction de la température à pression nulle soit connue.

De plus, nous discutons du rôle des défauts dans le processus de la fusion à la lumière des hypothèses précédentes.

Nous avons démontré l'équivalence mathématique entre la théorie quasi-harmonique de Mie-Gruneïsen et la théorie des pressions de radiation de Brillouin, ce qui nous conduit à conclure, à l'instar de Brillouin, qu'il est toujours possible de décrire la dilatation thermique des cristaux comme étant due uniquement à une pression de radiation exercée sur les parois internes du cristal. Ceci nous amène à présenter une nouvelle description phénoménologique de la dilation thermique des cristaux.

Dans le chapitre IV, nous présentons un modèle statistique quantique qui identifie la pression interne à une pression de radiation calculée par la méthode des pseudo-impulsions des phonons du cristal. La surface du cristal est considérée comme étant un gigantesque défaut auquel chaque phonon incident ou diffusé cède une impulsion réelle et

effective. La moyenne spacio-temporelle de toutes ces impulsions est identifiée à la pression interne de radiation responsable de la dilatation thermique. L'expression finale de la pression de radiation ainsi calculée est identique à celle obtenue par Brillouin dans le cadre de la théorie classique, pourvu que l'on remplace la vitesse de groupe des phonons par une expression voisine donc la signification physique n'est pas encore élucidée.

De plus, nous n'avons pris en considération que la contribution des phonons à la pression de radiation, mais un calcul plus complet peut être envisagé en tenant compte de la contribution de toutes les autres quasi-particules existant dans le cristal.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. GROSS et M. VUKS - J. de Physique, 2, 113 (1936)

(2) A. KASTLER et A. ROUSSET - J. de Physique, 2, 49 (1941)

(3) A. ROUSSET et R. LOCHET - J. de Physique, 8, 146 (1942)

(4) H. POULET et J.P. MATHIEU - Spectres de vibration et symétrie des cristaux. Gordon et Breach (1970)

(5) C. KITTEL - Introduction à la physique de l'état solide, Dunod(1972)

(6) R. BENSASSON, M. DURUP, A. DWORKIN, M. MAGAT et H. SZWARC- Disc. Far. Soc. 36, 176 (1963)

(7) C. BROT et I. DARMON - Mol. Cryst. 2, 301 (1967)

(8) C. BROT et I. DARMON - J. Chem. Phys. 53, 2271 (1970)

(9) B. LASSIER et C. BROT - J. Chim. Phys. 10, 1729 (1968)

(10) M. GHELFENSTEIN et H. SZWARC - Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 14, 273 (1971)

(11) M. ITO, M. SUZUKI et T. YOKOYAMA - dans Exitons, magnons and phonons in molecular crystals, page 1 (1968)

(12) I. HARADA et T. SHIMANOUCHI - J. Chem. Phys. 44(5), 2016(1966)

(13) E.B. WILSON, J.C. DECIUS et P.C. CROSS - Molecular vibrations Mc Graw-Hill (1955)

(14) T. SHIMANOUCHI, M. TSUBOI et T. NIYAZAWA - J. Chem. Phys. 35(5), 1597 (1961)

(15) G.G. DUMAS - Thèse de 3° cycle, Paris (1970)

(16) A. FRUHLING - Ann. Phys. (Paris), 6, 401 (1951); Thèse n°2308(1950)

(17) B. PASQUIER - Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 11, 35 (1970)

(18) A. BREE, C.Y. PANG et L. RABENECK - Spectrochim. Acta, 27 A, 1293 (1971)

(19) L.A. BLATZ - J. Chem. Phys. 47(2), 841 (1967)

(20) J.C. RAICH et R.D. ETTERS - J. Chem. Phys. 55(8), 3901 (1971)

(21) P. FIGUIERE - Thèse de spécialité, Orsay (1973)

(22) FRENKEL - The kinetic theory of liquids , Dover (1968)

(23) R. BERMAN, F.E. SIMON, P.G. KLEMENS et T.M.FRY - Nature, 166, 277 (1950)

(24) P. FIGUIERE, M. GHELFENSTEIN et H. SZWARC - Licence ANVAR N° 71.661.00

(25) P. FIGUIERE, M. GHELFENSTEIN et H. SZWARC - A paraître dans High temperatures - High pressures

(26) J. AKELLA et G.C. KENNEDY - J. Chem. Phys. 55, 793 (1971)

(27) E.G. COX - Rev. Mod. Phys. 30, 159 (1958)

(28) A. ROUSSET - La diffusion de la lumière par les molécules rigides - Ed. CNRS (1947)

(29) E.G. COX, D.W.J. CRUICKSHANK et J.A.S. SMITH - Proc. Roy. Soc. A 247, 1 (1958)

(30) H. BONADEO, M.P. MARZOCCHI, E. CASTELLUCCI et S.CALIFANO J. Chem. Phys. 57, 4300 (1972)

(31) S.S. MITRA - dans Les propriétés physiques des solides sous pression, Ed. CNRS, Grenoble (1969)

(32) N.J. TRAPPENIERS - Academie Royale de Belgique, Mémoires in - 8°, 27 fasc. 10 (1952)

(33) S.H. WALMSLEY - J. Chem. Phys. 48(4), 1438 (1968)

(34) N. RICH et D.A. DOWS - Mol. Cryst. 5, 111 (1968)

(35) D.P. CRAIG, R. MASON, P. PAULING et D.P. SANTRY - Proc. Roy. Soc. A 286, 98 (1965)

(36) A.I. KITAIGORODSKII - J. Chim. Phys. 63, 6 (1966)

(37) D.E. WILLIAMS - J. Chem. Phys. 45, 3770 (1966)

(38) M. ITO et T. SHIGEOKA - Spectrochim. Acta, 22, 1029 (1966)

(39) M. GHELFENSTEIN et H. SZWARC - A paraître

(40) E.R. ANDREW et R.G. EADES - Proc. Roy. Soc. 218 A, 537(1953)

(41) J. HAUPT et W. HULLER-WARMUTH - dans proceedings of the XIIIth, Colloque Ampère, Leuven (1964)

(42) J.F. NYE - Physical properties of crystals, édité par Oxford at the Clarendon Press (1967)

(43) MIE - Ann. Phys. 11, 657 (1903)

(44) GRUNEISEN - Z. Elektrochem 17, 737 (1911)
Ann. Phys. 39, 257 (1912)
Rapp. Conseil Solvay (Bruxelles 1913)

(45) J.R. PACKARD et C.A. SWENSON - J. Phys. Chem. Solids - 24, 1405 (1963)

(46) C.A. SWENSON - J. Phys. Chem. Solids, 29, 1337 (1968)

(47) R.I. BEECROFT et C.A. SWENSON - J. Phys. Chem. Solids, 18, 329 (1961)

(48) M.S. ANDERSON, E.J. GUTMAN, J.R. PACKARD et C.A. SWENSON- J. Phys. Chem. Solids, 30, 1587 (1969)

(49) P.W. BRIDGMAN - The Physics of high pressure, G. Bell and Sons (1931)

(50) J.W. STEWART - Phys. Rev. 97, 578 (1955)

(51) G.L. POLLACK - Revs Mod. Phys. 36 (3), 748 (1964)

(52) D.L. LOSEE et R.O. SIMMONS - Phys. Rev. 172(3), 944 (1968)

(53) G.K. WHITE et S.B. WOODS - Phil. Mag. 3, 785 (1958)

(54) J.C. STRYLAND, J.E. CRAWFORD et M.A. MASTOOR - Can. J. Phys. 38, 1546 (1960)

(55) A. MICHELS et C. PRINS - Physica, 28, 101 (1962)

(56) K. CLUSIUS et K. WEIGAND - Z. Physik Chem. B46, 1 (1940)

(57) E. MATHIAS, C.A. CROMMELIN et J.J. MEIHUIZEN - Physica, 4, 1200 (1937)

(58) R.H. BEAUMONT, H. CHIHARA et J.A. MORRISON - Proc. Phys. Soc. (Londres) 78, 1462 (1961)

(59) L. BRILLOUIN - Les tenseurs en mécanique et en élasticité, Masson (1960)
J. de Phys. et le Rad. 11, 337 (1925)
Annales de Physique, 10° série, 4, page 528(1925)

(60) R.S. SORBELLO - Phys. Rev. B, 6(12), 4757 (1972)

(61) H.B. HUNTINGTON - J. Phys. Chem. Solids 29, 1641 (1968)

(62) I.N. BASSET et M.H.L. PRYCE - Phys. Rev. 150(2), 640 (1966)

(63) M. BORN et K. HUANG - Dynamical theory of crystal lattices, Oxford University Press (1955)

(64) D. C. WALLACE - Thermodynamics of crystals, John Wiley et fils (1972)

(65) A. A. MARADUDIN - dans Solid state physics 19, 1(1966)Academic Press

(66) A. O. URVAS, D. L. LOSEE et R. O. SIMMONS - J. Phys. Chem. Solids, 28, 2269 (1967)

(67) L. LANDAU et E. LIFCHITZ - Physique statistique Mir(Moscou) 1967

(68) C. R. TILFORD et C. A. SWENSON - Phys. Rev. B, 5(2), 719(1972)

(69) L. FINEGOLD et N. E. PHILLIPS - Phys. Rev. 177(3), 1383(1969)

(70) O. G. PETERSON, D. N. BATCHELDER et R. O. SIMMONS - Phys. Rev. 150(2), 703 (1966)

(71) J. J. BURTON et G. JURA - Phys. Rev. Letters, 18, 740 (1967)

(72) K. CLUSIUS et L. RICCOBONI - Z. Physik Chem. B 38, 81(1937)

(73) R. FOURME - Thèse Paris (1970)

(74) C. E. WEIR, A. Van VALKENBURG et E. LIPPINCOTT - Modern very high pressure techniques, édité par R. H. Wentorf, Butterworths, Londres (1962)

(75) O. BRAFMAN, S. S. MITRA, R. K. CRAWFORD, W. B. DANIELS, C. POSTMUS et J. R. FERRARO - Sol. St. Comm. 7, 449(1969)

(76) M. JEAN LOUIS, M. BAHREINI et H. VU - "Propriétés physiques des solides sous pression" - Grenoble. Ed. CNRS (1969)

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS 2

PREMIERE PARTIE

Spectrsocopie Raman de basse fréquence dans les solides moléculaires. Les isochores dans le benzène solide; proportionnalité des tenseurs dilatabilité thermique et compressibilité isotherme

INTRODUCTION 5

A) Généralités 6

B) Plan sommaire de cette étude 11

CHAPITRE I

Influence de la température sur les fréquences des phonons de quelques solides moléculaires 12

A) Appareillage 13

B) Résultats expérimentaux 13

C) Discussion 21

1) Le mode "anormal" dans le biphényle 21
2) La décroissance rapide des fréquences au voisinage de la fusion 22

CHAPITRE II

Effet de la pression sur les fréquences des phonons optiques de basse fréquence (librons) du benzène cristallisé 31

A) Appareillage 32

B) Résultats expérimentaux 33

C) Discussion 41

1) La décroissance rapide des fréquences à l'approche de la courbe de fusion 41
2) Les isochromes, les isospectres et les isochores dansle diagramme P, T du benzène .. 53
3) Des tenseurs dilatabilité thermique et compressibilité isotherme 66
4) Compatibilité de l'hypothèse $[\alpha] \propto [\beta_T]$ avec la thermodynamique 69

DEUXIEME PARTIE

La pression interne dans les solides

CHAPITRE III

Description thermodynamique 77

A) Pression thermique, pression interne et énergie libre de Helmholtz 78

1) Cas des solides parfaits et entièrement harmoniques 81
2) Cas des solides anharmoniques 83

B) La pression interne π et la dilatation thermique des cristaux 86

C) Conséquences de la définition thermodynamique de π Les isochores 89

D) La pression interne de radiation ; équivalence des formules de Mie-Grunefsen et de Brillouin 93

E) La compressibilité isotherme d'un solide cubique . 96

F) Calcul de la compressibilité isotherme d'un cristal en fonction de la pression extérieure à température constante 100

G) Variation de l'énergie potentielle statique moyenne du krypton avec le volume à T=0 109

H) Image phénoménologique de la dilatation des cristaux 113

I) Signification de la pression π dans les relations empiriques décrivant les décroissances isothermes des fréquences des phonons au voisinage de la fusion 117

J) Travail de la pression interne. Travail de dilatation 117

K) Rôle des défauts dans le processus de la fusion ... 121

CHAPITRE IV

Modèle statistique quantique de la pression de radiation 125

A) Généralités 126

B) Calcul de la pression interne de radiation dans le cas d'un cristal isolant 128

C) Comparaison entre la description thermodynamique et le modèle statistique quantique 134

RESUME 137

BIBLIOGRAPHIE 142

Service de Reprographie
C . N . R . S .
Gif